



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 25 D 3/22

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

647 009

②① Numéro de la demande: 8503/80

⑦③ Titulaire(s):
Enthone, Incorporated, Hew Haven/CT (US)

②② Date de dépôt: 17.11.1980

③⑩ Priorité(s): 19.11.1979 US 095483

⑦② Inventeur(s):
Paneccasio, Vincent, Madison/CT (US)

②④ Brevet délivré le: 28.12.1984

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 28.12.1984

⑦④ Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ **Bains de galvanisation et procédé pour leur mise en oeuvre.**

⑤⑦ On décrit un bain aqueux acide de galvanisation pour l'application de revêtements de zinc par électrolyse.

Ce bain contient: (a) une source d'ions zinc, (b) un électrolyte fournissant des ions chargés électriquement et capable de conduire un courant électrique, (c) un acide organique ou sel d'acide organique, et (d) un agent de raffinage du grain consistant en un polyalcool portant trois groupes hydroxy ou plus, substitués par un ou plusieurs groupes oxyalkylène.

L'agent de raffinage du grain permet de parvenir à des revêtements brillants sans risque de formations excessives de mousse lors de l'agitation du bain de galvanisation.

REVENDICATIONS

1. Solution aqueuse acide de galvanisation pour l'application de revêtements de zinc par électrodéposition, caractérisée en ce qu'elle contient:

- a) une source d'ions zinc;
- b) un électrolyte fournissant des ions chargés électriquement et capables de conduire un courant électrique;
- c) un acide organique ou un sel d'acide organique, et
- d) un agent de raffinage du grain consistant en un polyalcol choisi parmi le glycérol ayant 5 à 30 groupes oxyéthylène comme substituants des groupes hydroxy, le glycérol ayant 3 à 15 groupes oxypropylène comme substituants des groupes hydroxy, le sorbitol ayant 6 à 100 groupes oxyéthylène comme substituants des groupes hydroxy, et le sorbitol ayant 1 à 20 groupes oxypropylène comme substituants des groupes hydroxy.

2. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un brillanteur organique.

3. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la source d'ions zinc est un sel de zinc choisi dans le groupe formé par le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, le sulfamate de zinc, l'acétate de zinc, le fluoborate de zinc ou leurs mélanges, et l'électrolyte est choisi dans le groupe formé par les sels alcalins solubles de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfamique, de l'acide fluoborique ou de l'acide acétique, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le sulfamate d'ammonium, l'acétate d'ammonium, le fluoborate d'ammonium ou leurs mélanges.

4. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent tensio-actif anionique.

5. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le brillanteur est choisi dans le groupe formé par la benzyldène-acétone et l'o-chlorobenzaldéhyde.

6. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe formé par les tampons qui sont eux-mêmes choisis dans le groupe formé par l'acide borique et ses sels, et les agents hydrotropes.

7. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyalcol a au moins un groupe oxyalkylène comme substituant par groupe hydroxy disponible, ledit groupe oxyalkylène étant choisi parmi les groupes oxyéthylène et oxypropylène.

8. Solution aqueuse acide de galvanisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polyalcol est choisi parmi le glycérol ayant 17 groupes oxyéthylène comme substituants des groupes hydroxy, le glycérol ayant 26 groupes oxyéthylène comme substituants des groupes hydroxy, le glycérol ayant 12 groupes oxypropylène comme substituants des groupes hydroxy, le glycérol ayant 30 groupes oxyéthylène et 1,5 groupe oxypropylène comme substituants des groupes hydroxy, et le sorbitol ayant 50 groupes oxyéthylène comme substituants des groupes hydroxy.

9. Solution aqueuse acide d'électrodéposition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient:

- a) du chlorure de zinc;
- b) du chlorure de potassium;
- c) de l'acide borique;
- d) du 2-éthylhexylsulfate de sodium;
- e) du benzoate de sodium;
- f) de la benzyldène-acétone;
- g) de l'o-chlorobenzaldéhyde, et
- h) du glycérol éthoxylé par 17 mol d'oxyde d'éthylène.

10. Utilisation d'une solution selon l'une des revendications 8 ou 9 pour l'application par électrodéposition d'un revêtement de zinc brillant et lustré sur une pièce métallique, caractérisée en ce qu'on maintient la solution à une température comprise entre 10 et 49°C et

à un pH compris entre 4,5 et 6,5, on immerge dans cette solution, d'une part, la pièce métallique et, d'autre part, une anode de zinc, et on applique entre la pièce métallique et l'anode une tension apte à provoquer la déposition électrolytique du zinc.

La présente invention se rapporte à des bains de galvanisation acides et à un procédé pour leur mise en œuvre.

La présente invention se rapporte d'une manière générale au domaine de la galvanisation, c'est-à-dire de l'application de zinc par électrodéposition et, dans des modes de réalisation préférés, elle concerne de nouveaux bains acides de galvanisation permettant d'appliquer un dépôt brillant et lustré de zinc, de haute qualité, sur une pièce conductrice, au moyen d'appareillages classiques d'électrolyse. L'invention comprend également un procédé perfectionné pour appliquer des revêtements de zinc de haute qualité par électrodéposition, à l'aide des bains acides de galvanisation selon l'invention. L'invention permet de parvenir à des dépôts de zinc brillants et lustrés ou semi-brillants possédant une excellente adhérence et une haute ductilité.

On sait que l'on peut appliquer des dépôts de zinc métallique lustrés par électrolyse sur un support métallique à partir d'une solution ou bain de galvanisation acide aqueux. Toutefois, on rencontre encore des difficultés dans l'application industrielle de revêtements uniformes et reproductibles de zinc suffisamment brillants et lustrés.

Ainsi, par exemple, la température de la solution de galvanisation doit être maintenue d'une manière générale dans un intervalle d'environ 15 à 30°C. Aux températures plus élevées en particulier, on rencontre des difficultés de trouble ou d'instabilité des solutions de galvanisation, en particulier lorsque la solution contient des composants hydrophobes ou qui portent des substituants hydrophobes. Aux basses températures, on rencontre des difficultés lorsqu'on veut obtenir des revêtements uniformes et acceptables de zinc, en particulier lorsqu'on veut éviter les marbrures et les imperfections analogues de surface.

Dans les bains classiques de galvanisation acides, on introduit des agents de raffinage du grain qui contribuent à la formation d'un revêtement de zinc brillant et lustré, acceptable dans le commerce. En l'absence d'agents de raffinage du grain, les revêtements de zinc obtenus avec les bains classiques peuvent avoir des surfaces qui ne sont pas uniformément lisses et affinées dans tout l'intervalle des densités de courant rencontrées normalement dans les applications industrielles. Dans la technique antérieure, on a couramment utilisé en tant qu'agents de raffinage du grain des polyéthers contenant des quantités appréciables de substituants hydrophobes, qui présentent des propriétés de tensio-activité et sont donc considérés comme des agents tensio-actifs.

En raison de la présence de quantités appréciables de substituants hydrophobes, la solubilité des agents de raffinage du grain de la technique antérieure dans un bain de galvanisation aqueux acide présentait une importance critique. Ces bains présentent couramment un bas point de trouble; on sait que le point de trouble est le point où l'agent tensio-actif ou les substances hydrophobes commencent à se séparer du bain de galvanisation aqueux.

Il est également souhaitable d'agiter un bain de galvanisation; on y parvient habituellement en faisant barboter de l'air dans le bain. Toutefois, la présence des agents connus de raffinage du grain qui sont des agents tensio-actifs conduit à des formations de mousse excessives qu'il faut combattre, habituellement en utilisant d'autres additifs tels que des agents antimousse ou des additifs analogues.

On trouvera des exemples de bains aqueux acides de galvanisation dans lesquels on utilise ces agents de raffinage du grain dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique Nos 3920528, 3928149, 4014761, 4075066, 4119502, 4137133 et 4138394. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3891520 décrit l'utilisation de polymères du polyéthylèneglycol qui sont des diols; le brevet des Etats-Unis

d'Amérique N° 4070256 indique qu'on peut utiliser des monoalcools aliphatiques. Toutefois, les monoalcools et les dialcools utilisés dans la technique antérieure sont des agents tensio-actifs et moussent dans les bains de galvanisation acides dans lesquels on les introduit. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3945894 décrit l'utilisation de polyglycidols hydrosolubles et de leurs dérivés, qui possèdent un mauvais pouvoir de projection et un mauvais pouvoir couvrant et causent la formation de bandes ou interférences inacceptables dans l'intervalle moyen des densités de courant.

Pour tous ces bains de galvanisation acides de la technique antérieure, il subsiste un besoin en agents de raffinage du grain qui contribuent aussi peu que possible au point de trouble du bain et qui ne moussent pas dans les bains de galvanisation.

Les solutions acides perfectionnées de galvanisation et le procédé selon l'invention apportent une grande latitude de possibilités opératoires, en particulier pour ce qui concerne les températures du bain de galvanisation. De plus, ces bains ne moussent pas. Ils sont particulièrement utiles et avantageux parce qu'ils permettent une opération continue à des températures de bain supérieures à celles possibles antérieurement, sans dégradation ni trouble des bains de galvanisation. En outre, ils permettent d'obtenir des revêtements acceptables commercialement à des températures beaucoup plus basses que les bains de la technique antérieure. Par suite, ils suppriment la nécessité du réchauffage préliminaire des bains de galvanisation avant l'opération.

Conformément à l'invention, les bains aqueux acides de galvanisation pour l'application de revêtements de zinc par électrodéposition contiennent un agent de raffinage du grain qui consiste en un polyalcool substitué, non tensio-actif, portant trois groupes hydroxy éthoxylés et/ou propoxylés ou plus. Couramment, les solutions aqueuses acides de galvanisation selon l'invention contiennent une source d'ions zinc, un électrolyte qui fournit des ions chargés électriquement et capable de conduire un courant électrique, au moins un brillanteur organique ou agent lustrant, et un acide organique ou un sel d'acide organique, en plus des nouveaux agents de raffinage du grain selon l'invention. De préférence, ces solutions de galvanisation peuvent également contenir un tampon, ainsi que d'autres additifs facultatifs qui n'affectent ni la solubilité ni la stabilité du bain de galvanisation. On peut également appliquer des revêtements de zinc semi-brillants en faisant varier la quantité de brillanteur contenue dans les solutions de galvanisation, ou même en éliminant le brillanteur.

Les solutions de galvanisation selon l'invention peuvent opérer efficacement dans un intervalle de températures de 10 à 49°C et dans un intervalle de pH d'environ 4,5 à 6,5. Ces solutions de galvanisation n'ont pratiquement pas de point de trouble et, même lorsqu'on les agite par barbotage d'air, les agents de raffinage du grain qu'elles contiennent ne provoquent pas de formation de mousse.

L'invention comprend également un procédé perfectionné pour appliquer par électrodéposition des revêtements de zinc, de préférence à l'aspect brillant et lustré, ce procédé se caractérisant en ce que l'on utilise pour l'électrodéposition les nouvelles solutions aqueuses acides de galvanisation décrites ci-dessus.

On peut obtenir, conformément à l'invention, des revêtements de zinc présentant un excellent raffinage du grain et une brillance ou lustre de haute qualité dans un intervalle étendu de densités de courant et de conditions opératoires. Si on diminue la quantité de brillanteur, on peut obtenir un revêtement de zinc semi-brillant présentant une excellente adhérence et une haute ductilité.

L'invention a donc en premier lieu pour objet des solutions aqueuses acides perfectionnées de galvanisation contenant des agents de raffinage du grain, et qui permettent d'appliquer par électrodéposition des revêtements de zinc brillants et lustrés ou semi-brillants, acceptables dans le commerce, dans un intervalle de conditions opératoires, et notamment de températures, plus étendu qu'avec les bains classiques de galvanisation acides.

La solution aqueuse acide perfectionnée de galvanisation selon l'invention ne mousse pas lorsqu'on l'agite par barbotage d'air, ou

par un moyen analogue, au cours de l'application de revêtements de zinc brillants et lustrés par électrodéposition.

Le procédé selon l'invention pour appliquer des revêtements de zinc par électrodéposition permet des conditions opératoires situées dans un intervalle extrêmement large, en particulier pour ce qui concerne la température, et sans formation de mousse.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Dans un mode de réalisation préféré, l'invention concerne une solution aqueuse acide perfectionnée de galvanisation permettant d'appliquer par électrodéposition des revêtements de zinc brillants et lustrés. Un tel bain aqueux acide de galvanisation contient une source d'ions zinc en solution. On peut utiliser une source quelconque classique d'ions zinc, par exemple du chlorure de zinc, du sulfate de zinc, du sulfamate de zinc, de l'acétate de zinc, du fluoborate de zinc ou leurs mélanges, en solution aqueuse. Néanmoins, il entre parfaitement dans le cadre de l'invention d'utiliser un composé ou une substance quelconque capable de fournir des ions zinc en solution aqueuse et qui, par ailleurs, n'affecte ni la stabilité ni l'opération du bain de galvanisation aqueux.

Le bain de galvanisation aqueux contient un électrolyte capable de fournir des ions chargés électriquement, qui conduisent un courant électrique. Ainsi, par exemple, on peut choisir un électrolyte parmi les sels alcalins solubles de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfamique, de l'acide fluoborique ou de l'acide acétique, ou dans le groupe formé par le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le sulfamate d'ammonium, l'acétate d'ammonium, le fluoborate d'ammonium ou leurs mélanges. Toutefois, il entre parfaitement dans le cadre de l'invention d'utiliser d'autres électrolytes appropriés, à condition qu'ils n'affectent ni la stabilité ni le fonctionnement du bain de galvanisation aqueux.

Dans le mode de réalisation préféré de la solution de galvanisation selon l'invention, on vise à obtenir des revêtements de zinc brillants ou lustrés, de sorte que le bain doit contenir au moins un brillanteur. La quantité de brillanteur peut varier en fonction du degré de brillance exigé. Ainsi, par exemple, on peut utiliser des brillanteurs connus tels que la benzylidène-acétone ou l'o-chlorobenzaldéhyde. Naturellement, si l'on veut obtenir un revêtement de zinc semi-brillant ou mat, on peut diminuer la quantité de brillanteur ou même le supprimer du bain. Une telle modification de la composition spécifique de la solution de galvanisation selon l'invention entre parfaitement dans le domaine de l'expérience d'un technicien en la matière.

Le bain de galvanisation selon l'invention contient également un acide organique ou un sel d'acide organique. On utilise de préférence l'acide benzoïque ou le benzoate de sodium.

La solution aqueuse de galvanisation selon l'invention contient en outre un nouvel agent perfectionné de raffinage du grain, consistant en un polyalcool qui porte trois groupes hydroxy ou plus substitués par un ou plusieurs groupes oxyalkylène. De préférence, on utilise un polyalcool tel que le glycérol, le sorbitol, le mannitol ou un polyalcool analogue, dont les groupes hydroxy sont substitués par des groupes oxyéthylène ou oxypropylène, ou leurs combinaisons.

Conformément à l'invention, le nombre des groupes oxyalkylène substituant l'alcool polyhydrique utilisé comme agent perfectionné de raffinage du grain selon l'invention peut varier dans une limite étendue. Le nombre de ces groupes dépend du polyalcool particulier, du groupe oxyalkylène choisi et des variables relatives à la solution de galvanisation, comme le pH, la température opératoire et la solubilité. Par conséquent, le nombre des groupes oxyalkylène ne constitue pas dans l'invention un facteur limitant, à condition que le polyalcool substitué soit soluble et reste pratiquement soluble dans les solutions de galvanisation selon l'invention.

De préférence, lorsque l'agent de raffinage du grain selon l'invention consiste en glycérine portant des substituants oxyéthylène, il y a substitution de 5 à 30 mol d'oxyde d'éthylène sur les groupes hydroxy. De préférence, le glycérol substitué par des groupes oxypro-

pylène porte de 3 à 15 mol d'oxyde de propylène substitué sur les groupes hydroxy.

Lorsque l'agent de raffinage du grain selon l'invention est un sorbitol portant des substituants oxyéthylène, il y a de préférence de 6 à 100 mol d'oxyde d'éthylène substitué sur les groupes hydroxy. Le sorbitol substitué par des groupes oxypropylène porte de préférence de 1 à 20 mol d'oxyde de propylène substitué sur les groupes hydroxy.

Il entre dans le cadre de l'invention d'utiliser des polyalcools dont les groupes hydroxy disponibles ne sont pas tous substitués. Toutefois, de préférence, tous les groupes hydroxy disponibles doivent être substitués par un groupe oxyalkylène. En outre, lorsque les groupes oxyalkylène se terminent normalement par un groupe hydroxy, l'hydrogène terminal peut être remplacé par un radical quelconque qui n'affecte ni la solubilité ni l'activité recherchée de l'agent de raffinage du grain dans la solution de galvanisation.

Il entre également dans le cadre de l'invention d'utiliser en tant qu'agents de raffinage du grain conformément à l'invention des polyalcools substitués qui contiennent un ou plusieurs groupes oxyalkylène différents. Ainsi, par exemple, on peut utiliser conformément à l'invention du glycérol dont certains groupes hydroxy sont substitués par des groupes oxyéthylène et d'autres groupes hydroxy sont substitués par des groupes oxypropylène. Par ailleurs, les agents de raffinage du grain selon l'invention peuvent consister en mélange de polyalcools différents substitués par des groupes oxyalkylène différents.

De préférence, on introduit également dans une solution de galvanisation selon l'invention un agent tensio-actif anionique. Ainsi, par exemple, on peut utiliser avec avantage des alkylsulfates, des alkylsulfonates ou des alkylarylsulfonates. L'agent tensio-actif préféré est le 2-éthylhexylsulfate de sodium.

Facultativement, il peut être avantageux d'introduire un tampon, par exemple de l'acide borique ou un borate, dans les solutions de galvanisation selon l'invention. On peut également introduire, si on le désire, d'autres additifs et agents classiques non incompatibles avec la solubilité ou l'efficacité des solutions de galvanisation selon l'invention. Ainsi, par exemple, si on le désire, on peut introduire dans les solutions de galvanisation selon l'invention des agents hydrotropes ou des additifs analogues.

Dans le mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on utilise une solution aqueuse acide de galvanisation selon l'invention pour appliquer par électrodeposition un revêtement de zinc brillant et lustré. La température de la solution de galvanisation est maintenue entre 10 et 49°C, de préférence entre 18 et 33°C, et à un pH d'environ 4,5 à 6,5, de préférence d'environ 4,9 à 5,3. On peut appliquer, entre une anode de zinc et une pièce métallique immergée, une densité de courant allant de 0,1 à 15 A/dm² environ.

Conformément à l'invention, lorsqu'on utilise les bains de galvanisation aqueux acides perfectionnés, on obtient des revêtements de zinc brillants et lustrés dans tout l'intervalle des densités de courant. Si on désire des revêtements de zinc semi-brillants ou mats, on diminue la quantité de brillance introduite dans le bain de galvanisation; on obtient un revêtement de zinc semi-brillant ou mat possédant une excellente adhérence et une haute ductilité.

Bien que l'épaisseur des revêtements de zinc obtenus conformément à l'invention ne soit pas limitée, elle se situe habituellement entre 2,5 et 15 µ, de préférence au voisinage de 5 µ.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire.

Exemple 1:

On prépare une solution aqueuse acide de galvanisation à base de chlorure de zinc à partir des composants ci-après.

	(g/l)
Chlorure de zinc	34
Chlorure de potassium	210
Acide borique	26

2-Ethylhexylsulfate de sodium	21
Benzoate de sodium	3,7
Benzylidène-acétone	0,26
o-Chlorobenzaldéhyde	0,07
Glycérol éthoxylé par 17 mol d'oxyde d'éthylène	8,5

Cette solution de galvanisation est à un pH de 4,9 à 5,3 et à une température de 23,9°C. On prépare de la manière habituelle une plaque d'acier qu'on place dans une cellule Hull de type courant. On applique entre les électrodes de la cellule, pendant 5 min, un courant électrique de 2 A, conduisant à une densité de courant d'environ 0,11 à 15 A/dm². La solution est agitée mécaniquement.

Au bout de 5 min, on coupe le courant, et on retire la plaque du bain. La plaque porte un revêtement brillant et lustré de zinc dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 2:

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise cette fois comme agent de raffinage du grain du glycérol éthoxylé par 26 mol d'oxyde d'éthylène (produit du commerce vendu sous la marque Macol ETG-26).

La plaque obtenue porte un revêtement brillant et lustré de zinc dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 3:

On répète l'opération de l'exemple 1, mais en utilisant cette fois comme agent de raffinage du grain du glycérol éthoxylé par 5 mol d'oxyde d'éthylène.

La plaque obtenue présente un revêtement brillant et lustré dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 4:

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise cette fois comme agent de raffinage du grain du glycérol éthoxylé par 30 mol d'oxyde d'éthylène.

La plaque obtenue porte un revêtement de zinc brillant et lustré dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 5:

On répète l'opération de l'exemple 1, mais en opérant à température relativement forte, à savoir entre 48,9 et 51,7°C.

La plaque porte un revêtement de zinc d'aspect brillant et lustré dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 6:

Dans un but de comparaison avec les résultats obtenus au moyen d'un agent de raffinage du grain de la technique antérieure, on répète l'opération de l'exemple 5 en remplaçant le glycérol substitué selon l'invention par un agent connu de raffinage du grain, consistant en alcool cétylstéarylique éthoxylé par 26 mol d'oxyde d'éthylène.

La solution de galvanisation se trouble et l'agent de raffinage du grain se sépare en partie de la solution, formant une pellicule huileuse. Sur la plaque galvanisée, on constate un mauvais raffinage du grain du dépôt de zinc et une surface huileuse; la plaque revêtue est inacceptable dans le commerce.

Exemple 7:

On répète l'opération de l'exemple 1, mais en utilisant en tant qu'agent de raffinage du grain selon l'invention du glycérol dont les groupes hydroxy sont substitués par 30 mol d'oxyde d'éthylène et 1,5 mol d'oxyde de propylène.

Sur la plaque, le revêtement de zinc est brillant et lustré dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 8:

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise, en tant

qu'agent de raffinage du grain, du glycérol dont les groupes hydroxy sont substitués par 12 mol d'oxyde de propylène (produit du commerce vendu sous la marque Macol ETG-12).

Sur la plaque, le revêtement de zinc est brillant et lustré dans tout l'intervalle des densités de courant.

Exemple 9:

On répète encore l'opération de l'exemple 1, mais en utilisant en

tant qu'agent de raffinage du grain du sorbitol éthoxylé par 50 ml d'oxyde d'éthylène.

Sur la plaque, le revêtement de zinc est brillant et lustré dans tout l'intervalle des densités de courant.

Il est clair que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'exemple et que l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour autant sortir de son cadre.