



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C23G 1/10		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/02109
			(43) Date de publication internationale: 21 février 1991 (21.02.91)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00564 (22) Date de dépôt international: 25 juillet 1990 (25.07.90) (30) Données relatives à la priorité: 89/10093 26 juillet 1989 (26.07.89) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UGINE, ACIERS DE CHATILLON ET GUEUGNON [FR/FR]; 4, place de la Pyramide, La Défense 9, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : HENRIET, Dominique [FR/FR]; 6, allée des Ecuyers, F-78240 Chambourcy (FR). PAUL, Didier [FR/FR]; 43, rue de la Convention, F-71130 Gueugnon (FR). PROST, Laurent [FR/FR]; 151, rue Léon-Ecoffet, F-73400 Ugine (FR).		(74) Mandataire: VARADY, Peter; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, F-75441 Paris Cédex 09 (FR). (81) Etats désignés: AU, CA, FI, JP, KR, SU, US. Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requies.	
(54) Title: PROCESS FOR THE ACID-BATH PICKLING OF METAL PRODUCTS CONTAINING TITANIUM OR AT LEAST ONE CHEMICAL ELEMENT OF THE TITANIUM FAMILY (54) Titre: PROCEDE DE DECAPAGE EN BAIN ACIDE DE PRODUITS METALLIQUES CONTENANT DU TITANE OU AU MOINS UN ELEMENT CHIMIQUE DE LA FAMILLE DU TITANE (57) Abstract The process for pickling in an acid bath containing an oxidant is distinguished in that, to increase the action of the pickling process, at least one peroxygenated compound of titanium or at least one element of the titanium family included in the product to be pickled is formed, with the metal ionised to a higher valency, the formation of the peroxygenated compound is monitored by measuring the redox potential and the quantity of oxidising agent is limited to conserve an oxy-reduction potential above the passivation potential of the metal product. (57) Abrégé Le procédé de décapage en bain acide contenant un oxydant est caractérisé en ce que pour augmenter la cinétique du décapage, on forme au moins un composé peroxygéné du titane ou au moins d'un élément de la famille du titane inclus dans le produit à décaper, le métal étant ionisé à une valence supérieure, on contrôle la formation du composé peroxygéné par une mesure du potentiel redox, et on limite la quantité d'agent oxydant de façon à conserver un potentiel d'oxydoréduction au-dessous du potentiel de passivation du produit métallique.			

DESIGNATIONS DE "DE"

Jusqu'à nouvel avis, toute désignation de "DE" dans toute demande internationale dont la date de dépôt international est antérieure au 3 octobre 1990 a effet dans le territoire de la République fédérale d'Allemagne à l'exception du territoire de l'ancienne République démocratique allemande.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Monaco
AU	Australie	FI	Finlande	MG	Madagascar
BB	Barbade	FR	France	ML	Mali
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	HU	Hongrie	NO	Norvège
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	LU	Luxembourg	TG	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

- 1 -

Procédé de décapage en bain acide de produits métalliques contenant du titane ou au moins un élément chimique de la famille du titane.

La présente invention concerne un procédé pour effectuer le décapage, en bain acide, de produits métalliques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane.

5 On sait, dans le domaine de la métallurgie, qu'au cours de l'élaboration, les produits métalliques ou les alliages métalliques, soumis à des opérations de corroyage et de traitement thermique, se recouvrent d'une couche de calamine. Aussi faut-il, compte de la
10 nécessité d'obtenir une belle quantité de surface sur les produits finis, enlever la totalité de la couche de calamine formée par une opération de décapage.

Selon un procédé connu, l'opération de décapage consiste à plonger les produits finis dans
15 des bains de décapage composés d'acide nitrique HNO_3 et d'acide fluorhydrique HF dans une proportion de 6 à 16 % de HNO_3 par litre et de 1 à 5 % de HF par litre, la température d'utilisation des bains étant comprise dans un intervalle de 40° C à 60° C.

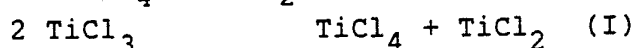
20 L'un des bains de décapage le plus employé pour décaper le titane est à base d'acide nitrique, acide qui conduit à la création de vapeur NO_2 particulièrement toxique, et de produits nitrés dans les effluents (nitrites et nitrates). Si la teneur limite
25 maximale autorisée de nitrate est relativement élevée, celle relative aux nitrites est beaucoup plus faible car les nitrites conduisent à la formation de nitrosamines, substances nocives.

On connaît également un procédé de décapage
30 des produits métallurgiques à base de titane consistant en l'utilisation de bain composé d'un mélange d'acides halogénés contenant principalement de l'acide chlorhydrique HCl et fluorhydrique HF .

L'inconvénient de ce procédé est qu'en se

dissolvant, le titane est réduit à la valence III et forme des composés volatils.

Par exemple, le titane en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique se transforme en TiCl_3 qui se sublime dès 80°C . Avant sublimation, le TiCl_3 se décompose en $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$ suivant l'équation :



Le TiCl_4 est particulièrement volatil, sa tension de vapeur à 50°C étant égale à 42 mm de Hg.

L'invention a pour objet un procédé de décapage en milieu acide de produits métallurgiques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane, procédé par lequel on introduit dans le bain acide un oxydant, évitant les inconvénients des procédés de décapage décrits ci-dessus, caractérisé en ce que, pour augmenter la cinétique de décapage,

- on forme au moins un composé peroxygéné du titane ou au moins d'un élément de la famille du titane inclus dans le produit à décaper, le métal étant ionisé à une valence supérieure,

- on contrôle la formation du composé peroxygéné par une mesure du potentiel redox, et

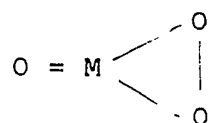
- on limite la quantité d'agent oxydant de façon à conserver un potentiel d'oxydoréduction au-dessous du potentiel de passivation du produit métallique.

Un tel procédé est basé sur le fait que les composés oxygénés du métal, lorsqu'ils sont ionisés à une valence supérieure, sont agressifs vis à vis du métal lui-même et de ses oxydes ionisés à une valence inférieure. On entend par ionisation à une valence supérieure notamment les ions tels que titanate, vanadate, zirconate, niobate, tantalate et uranate.

De préférence, le bain acide de décapage est un bain contenant essentiellement un acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, et l'acide formique, mais on peut utiliser un autre acide pouvant décapier le titane oxydé ou un mélange d'acides minéraux tel que $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$.

Pour engendrer la cinétique de décapage, on introduit dans le bain acide un agent à fort pouvoir oxydant, qui entraîne la formation d'au moins un composé peroxygéné du métal.

Il est à remarquer que le titane et les éléments de la famille du titane forment avec les oxydants des composés oxygénés. Suivant le degré d'oxydation atteint on obtient des composés du type



M étant le Ti ou un des éléments de la famille chimique du Ti. Ces composés constituent des persels, substances particulièrement oxydantes.

De préférence l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée ou un gaz tel que l'ozone ou l'oxygène.

Le peroxyde d'hydrogène est introduit directement dans le bain acide en une quantité inférieure à 0,5% en poids; il peut être aussi introduit sous la forme d'un persel ou d'un peracide, corps qui par décomposition en milieu acide donne du peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'urée peut être utilisé en une quantité inférieure à 1,2% en poids.

La description qui suit fera mieux comprendre l'invention.

Le procédé selon l'invention concerne un

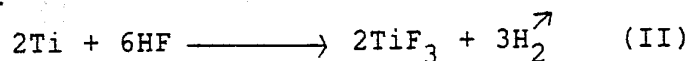
procédé de décapage en bain acide de produits
métalliques ou d'alliages métalliques contenant du
titane ou au moins un élément de la famille chimique
du titane notamment le vanadium, le zirconium, le
5 niobium, le tantale et l'uranium.

Le mécanisme de la réaction de décapage sera
semblable pour les différents métaux cités et pour les
alliages.

A titre d'exemple explicatif, nous décrirons
10 en détail le procédé de décapage du titane.

Le bain acide de base est préférentiellement
un bain d'acide fluorhydrique dont la concentration
est comprise dans l'intervalle 0,2-10 % en poids.
D'autres acides peuvent être utilisés comme par exem-
15 ple l'acide sulfurique, à condition qu'ils contiennent
une forme peroxygénée de l'élément métallique de la
famille du titane inclus dans le produit à décaper.

Dans l'exemple de décapage du titane des
essais de laboratoire ont montré que le titane oxydé
20 était attaqué par l'acide fluorhydrique suivant la
réaction :

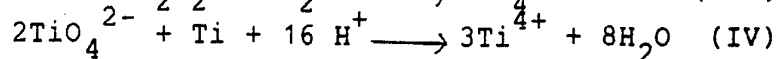
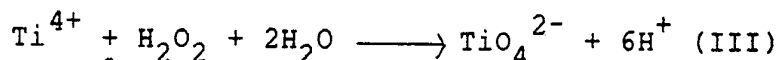


Le trifluorure de titane se transforme en
tétrafluorure TiF_4 en présence d'un excès de HF.

25 Pour augmenter la cinétique de décapage le
procédé selon l'invention consiste à former au moins
un composé oxygéné du métal ionisé à sa valence
supérieure et dans le cas du décapage du titane un
composé peroxygéné du titane, le pertitanate, lequel
30 est particulièrement agressif vis-à-vis du titane et
de ses oxydes.

La formation de pertitanate est obtenue par
exemple par l'action du peroxyde d'hydrogène sur le
fluorure de titane, suivant les réactions :

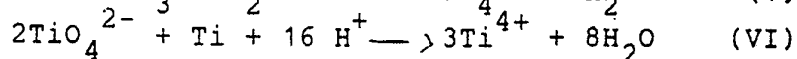
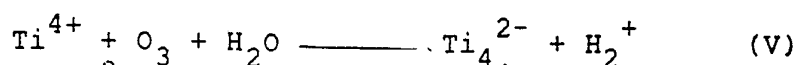
5



Dans la réaction (IV), il n'y a plus excès de H^2 mais formation d' H_2O , ce qui réduit l'effet de l'introduction de H^+ dans les mailles du réseau cristallin du métal ou de l'alliage à décaper et de ce fait réduit la fragilisation du produit décapé.

Le pertitanate peut être aussi obtenu par l'action de peroxyde d'urée qui, par décomposition, donne du peroxyde d'hydrogène. Ce composé est solide, donc plus facilement transportable.

D'une autre façon, la formation du pertitanate peut être obtenue en injectant de l'ozone dans le bain. Les réactions de formation du pertitanate sont alors :



L'ozone peut être remplacé par de l'oxygène.

Il est connu que l'introduction d'un persel dans un milieu acide donne par décomposition un peroxyde d'hydrogène. Les persels pouvant être utilisés sont notamment : les permanganates, les persulfates, les pertitanates, les pervanadates, les perborates ...

Les peracides se décomposant aussi en H_2O_2 dans un milieu acide peuvent être utilisés. On peut citer notamment : l'acide perborique, l'acide pertitanique, l'acide peracétique, l'acide persulfurique qui sont principalement des acides utilisés dans d'autres domaines de l'industrie.

La formation de l'ion TiO_4^{2-} est contrôlée par mesure du potentiel d'oxydo-réduction du bain de décavage. Le potentiel REDOX est la différence de potentiel mesurée entre une électrode non corrodable

(par exemple de platine) et une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl ou calomel saturé), ces deux électrodes étant immergées dans le bain à étudier. La valeur mesurée permet, d'une part, de caractériser le pouvoir oxydant du bain de décapage et d'autre part, de réajuster le bain par introduction de composés chimiques afin de conserver un pouvoir oxydant déterminé du bain. Pour le décapage du titane ou d'un composé du titane, le potentiel d'oxydoréduction est notamment compris dans l'intervalle :

(+ 150, - 350) mV/Ag/AgCl.

Le procédé selon l'invention améliore l'efficacité de décapage du titane et de ses alliages, des éléments de la famille chimique du titane et leurs alliages et cela en utilisant un bain de base ne contenant de préférence qu'un seul acide, bain oxydant dont l'agent oxydant principal est un composé peroxygéné du titane ou d'un élément de la famille du titane.

Dans un exemple de décapage du titane par le procédé selon l'invention, la perte en poids de produits plats est de 40 à 80 g/m². L'état de surface obtenu est comparable à celui obtenu à l'aide du procédé nitro-fluorhydrique. Il ne se produit pas d'effet de surdécapage. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène donne une surface traitée, blanchie et d'aspect esthétique appréciable.

L'intérêt du procédé selon l'invention réside en particulier dans le fait que l'oxydant est créé "in situ" sans addition de substances toxiques ou polluantes.

La réaction de décapage étant réalisée principalement par le pertitanate et/ou un peroxyde des éléments de la famille du titane, la consommation

en acide fluorhydrique est réduite.

5 Ce procédé n'engendre pas de pollution dans l'air atmosphérique; les effluents peuvent être de plus traités et recyclés, ce qui entraîne une augmentation de la durée d'utilisation des bains de décapage.

10 La formation de composés peroxygénés (per-titanates, perzirconates, pertantalates, perniobates, peruranates, pervanadates) requiert l'addition de H_2O_2 , substance particulièrement intéressante sur le plan écologique car elle se décompose en H_2O et O_2 , élément favorable à la biogenèse.

15 Le procédé selon l'invention conduit donc à la diminution, voire à la suppression, de substances toxiques dans l'atmosphère et dans les effluents.

20 En ce qui concerne les effluents et les bains usés, le traitement est en conformité vis-à-vis des instructions ministérielles des pays industrialisés. Par exemple, un traitement par le lait de chaux conduit à une précipitation des hydroxydes métalliques sans rejet de formes anioniques toxiques, ce qui n'est pas le cas des nitrates, tous solubles dans l'eau. Le procédé selon l'invention est un procédé propre et écologique.

25 L'utilisation d'un bain oxydant, sans excès d'hydrogène, évite la diffusion de l'hydrogène dans les mailles du réseau métallique de la pièce décapée, comme cela se produit dans un bain réducteur. On réduit ainsi la fragilisation des produits décapés.

REVENDICATIONS

1. Procédé de décapage en bain acide de produits métalliques ou d'alliages métalliques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane, par lequel on introduit dans le bain acide un oxydant, caractérisé en ce que pour augmenter la cinétique du décapage,

- on forme au moins un composé peroxygéné du titane ou au moins d'un élément de la famille du titane inclus dans le produit à décaper, le métal étant ionisé à une valence supérieure,

- on contrôle la formation du composé peroxygéné par une mesure du potentiel redox, et

- on limite la quantité d'agent oxydant de façon à conserver un potentiel d'oxydoréduction au-dessous du potentiel de passivation du produit métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain acide est un bain contenant un acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et l'acide formique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un gaz choisi parmi l'oxygène et l'ozone.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde d'urée.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour le décapage du titane ou d'un composé du titane, le potentiel d'oxydoréduction est compris dans l'intervalle :

(+ 150, - 350) mV/Ag/AgCl.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène introduit dans le bain acide est inférieur à 0,5% en poids.

5 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'urée introduit dans le bain acide est inférieur à 1,2% en poids.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un persel.

15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de fort pouvoir oxydant est un persel du titane ou au moins d'un élément de la famille chimique du titane inclus dans le produit à décaper.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un peracide.

20 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un peracide du titane ou au moins d'un élément de la famille chimique du titane inclus dans le produit à décaper.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'élément de la famille chimique du titane est le vanadium, le zirconium, le niobium, le tantale ou l'uranium.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR90/00564

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl.5 C23G 1/10																										
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black; font-size: small;">Classification System</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; font-size: small;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top; padding-top: 10px;">Int.Cl.5</td> <td style="vertical-align: top; padding-top: 10px;">C23G</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl.5	C23G																				
Classification System	Classification Symbols																									
Int.Cl.5	C23G																									
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: x-small;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category [*]</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, No. 322 (C-453) (2769), 20 October 1987, & JP, A, 62109998 (KOBE STELL) 21 May 1987, see abstract ---</td> <td style="vertical-align: top;">1,4,8,10,12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>FR, A, 2587369 (UGINE GUEUGNON) 20 March 1987, see claims 1,3 ---</td> <td style="vertical-align: top;">1-4,12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>GB, A, 360126 (HIRSCH KUPFER-AND MESSINGWERKE AG) 26 November 1931 see claim 3 ---</td> <td style="vertical-align: top;">8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>US, A, 3258429 (D.D. WEED) 28 June 1966 see claim 1; column 1, lines 15-37 ---</td> <td style="vertical-align: top;">10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>GB, A, 2000196 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) 4 January 1979 ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, A, 2358683 (K. VON SOOS) 5 June 1975 ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>Chemical Abstracts, Vol. 107, NO. 26, 28 December 1987, (Columbus, Ohio, US), see page 82, abstract No.241263w. ...</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, No. 322 (C-453) (2769), 20 October 1987, & JP, A, 62109998 (KOBE STELL) 21 May 1987, see abstract ---	1,4,8,10,12	Y	FR, A, 2587369 (UGINE GUEUGNON) 20 March 1987, see claims 1,3 ---	1-4,12	Y	GB, A, 360126 (HIRSCH KUPFER-AND MESSINGWERKE AG) 26 November 1931 see claim 3 ---	8	Y	US, A, 3258429 (D.D. WEED) 28 June 1966 see claim 1; column 1, lines 15-37 ---	10	A	GB, A, 2000196 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) 4 January 1979 ---		A	DE, A, 2358683 (K. VON SOOS) 5 June 1975 ---		A	Chemical Abstracts, Vol. 107, NO. 26, 28 December 1987, (Columbus, Ohio, US), see page 82, abstract No.241263w. ...	
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																								
Y	Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, No. 322 (C-453) (2769), 20 October 1987, & JP, A, 62109998 (KOBE STELL) 21 May 1987, see abstract ---	1,4,8,10,12																								
Y	FR, A, 2587369 (UGINE GUEUGNON) 20 March 1987, see claims 1,3 ---	1-4,12																								
Y	GB, A, 360126 (HIRSCH KUPFER-AND MESSINGWERKE AG) 26 November 1931 see claim 3 ---	8																								
Y	US, A, 3258429 (D.D. WEED) 28 June 1966 see claim 1; column 1, lines 15-37 ---	10																								
A	GB, A, 2000196 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) 4 January 1979 ---																									
A	DE, A, 2358683 (K. VON SOOS) 5 June 1975 ---																									
A	Chemical Abstracts, Vol. 107, NO. 26, 28 December 1987, (Columbus, Ohio, US), see page 82, abstract No.241263w. ...																									
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family																										
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search 3 January 1991 (03.01.91) </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report 1 February 1991 (01.02.91) </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority European Patent Office </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 3 January 1991 (03.01.91)	Date of Mailing of this International Search Report 1 February 1991 (01.02.91)	International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer																				
Date of the Actual Completion of the International Search 3 January 1991 (03.01.91)	Date of Mailing of this International Search Report 1 February 1991 (01.02.91)																									
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer																									

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	& JP, A, 6277489 (NIPPON MINING) 9 April 1987 -----	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9000564

SA 39367

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/01/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2587369	20-03-87	CA-A- 1272980	21-08-90
		EP-A, B 0236354	16-09-87
		WO-A- 8701739	26-03-87
		JP-T- 62501981	06-08-87
GB-A- 360126		None	
US-A- 3258429		BE-A- 653131	
		FR-A- 1407944	
		GB-A- 1019476	
GB-A- 2000196	04-01-79	JP-A, B, C54009120	23-01-79
		AT-B- 355390	25-02-80
		AU-A- 3733978	03-01-80
		BE-A- 868219	18-12-78
		CA-A- 1119080	02-03-82
		DE-A- 2827697	11-01-79
		FR-A- 2395331	19-01-79
		LU-A- 79861	02-02-79
		NL-A- 7806638	28-12-78
		SE-A- 7807184	25-12-78
DE-A- 2358683	05-06-75	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/FR 90/00564

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁵ : C 23 G 1/10		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵	C 23 G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
Y	Patent Abstracts of Japan, volume 11, no. 322 (C-453)(2769), 20 octobre 1987, & JP, A, 62109998 (KOBE STELL) 21 mai 1987 voir résumé ---	1,4,8,10,12
Y	FR, A, 2587369 (UGINE GUEUGNON) 20 mars 1987 voir revendications 1,3 ---	1-4,12
Y	GB, A, 360126 (HIRSCH KUPFER-UND MESSINGWERKE AG) 26 novembre 1931 voir revendication 3 --- ./.	8
[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention « X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive « Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. « & » document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 janvier 1991		01.02.91
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé F.W. HECK 

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)
Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	US, A, 3258429 (D.D. WEED) 28 juin 1966 voir revendication 1; colonne 1, lignes 15-37 ---	10
A	GB, A, 2000196 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) 4 janvier 1979 ---	
A	DE, A, 2358683 (K. VON SOOS) 5 juin 1975 ---	
A	Chemical Abstracts, volume 107, no. 26, 28 décembre 1987, (Columbus, Ohio, US), see page 82, résumé no. 241263w. & JP, A, 6277489 (NIPPON MINING) 9 avril 1987 -----	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9000564

SA 39367

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21/01/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2587369	20-03-87	CA-A- 1272980 EP-A, B 0236354 WO-A- 8701739 JP-T- 62501981	21-08-90 16-09-87 26-03-87 06-08-87
GB-A- 360126		Aucun	
US-A- 3258429		BE-A- 653131 FR-A- 1407944 GB-A- 1019476	
GB-A- 2000196	04-01-79	JP-A, B, C54009120 AT-B- 355390 AU-A- 3733978 BE-A- 868219 CA-A- 1119080 DE-A- 2827697 FR-A- 2395331 LU-A- 79861 NL-A- 7806638 SE-A- 7807184	23-01-79 25-02-80 03-01-80 18-12-78 02-03-82 11-01-79 19-01-79 02-02-79 28-12-78 25-12-78
DE-A- 2358683	05-06-75	Aucun	

EPO FORM P472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82