

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

- 1 -

COMPOSITION DE COUCHE ANTI-USURE A BAS COEFFICIENT DE FROTTEMENT ET ARTICLE MANUFACTURE COMPORTANT CETTE COUCHE

L'invention concerne une composition comprenant au moins 40 à 90% en poids de Co, 10 à 50% en poids de Ni et 3 à 20% en poids de P, comme couche anti-usure à bas coefficient de frottement déposée par voie galvanique sur un substrat, ainsi qu'un article manufacturé comportant une couche superficielle anti-usure à bas coefficient de frottement déposée par voie galvanique, cette couche ayant la composition définie ci-dessus, et cette couche elle-même.

La codéposition d'alliages de Ni-P, Co-P, et Co-Ni par voie galvanique, c'est-à-dire soit par électrodéposition, soit par déposition autocatalytique, est décrite en détail dans les ouvrages de Brenner [Abner Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice", Academic Press (1963)] et de Safranek [William H. Safranek, "The properties of electrodeposited metals and alloys", 2e Edition, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Fl (1985)]. L'utilisation de Ni-P déposé autocatalytiquement comme couche anti-usure est un procédé bien établi industriellement aujourd'hui, et le comportement tribologique de telles couches est décrit par Gould [A.J. Gould, "Electroless nickel - a wear resistant coating", Trans. of the Inst. of Metal Fin. 66 (1988) pp. 58-62] et par U. Ma et D.T. Gawne [U. Ma and D.T. Gawne, "Effect of counterface materials on the wear of electroless nickel-phosphorus coatings", Trans. of the Inst. of Metal Fin. 64 (1986) pp. 129-133], et est même mentionné pour tel dans la norme allemande DIN 50966 ["Autokatalytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Ueberzüge auf Metall für funktionelle Anwendungen"].

A partir de la littérature existante couvrant la description des procédés de déposition d'alliage de Ni-P, de Co-

- 2 -

P et de Ni-Co, il est relativement aisé pour quelqu'un du métier de produire des couches d'alliage de Co-Ni-P par voie galvanique. De telles couches d'alliage de Co-Ni-P ont en général les propriétés de frottement, notamment le coefficient de frottement et la résistance à l'usure, que l'on peut en attendre en extrapolant les données connues pour les couches d'alliage de Ni-P, de Co-P, de Co-Ni et de leurs mélanges.

Contrairement à toute attente pour quelqu'un du métier et de façon tout à fait surprenante il a été observé dans le cadre de la présente invention qu'à certaines compositions de cet alliage de Co-Ni-P une amélioration considérable et inattendue par rapport aux alliages connus jusqu'ici est obtenue quant aux propriétés de frottement, notamment le coefficient de frottement et la résistance à l'usure.

L'invention a donc mis en évidence que des couches d'alliage de Co-Ni-P fabriquées par voie galvanique, c'est-à-dire par électrodéposition et par déposition autocatalytique, à des compositions particulières, possèdent des propriétés tribologiques (coefficient de frottement et résistance à l'usure) inattendues et nettement meilleures que celles des couches de Ni, de Co ou d'alliage de Ni-Co, de Ni-P ou de Co-P connues jusqu'ici, et surpassent ce que l'on pourrait a priori attendre de couches d'alliage de Co-Ni-P. L'invention a de plus mis en évidence que ces alliages de compositions particulières conviennent particulièrement bien comme matrices métalliques à des dépôts composites comportant un ou plusieurs dispersoïdes de lubrifiant solide ou/et anti-abrasifs.

L'invention sera mieux comprise au moyen de la description qui va suivre et qui fait référence aux dessins annexés, sur lesquels

- 3 -

la figure 1 représente la durée de vie d'une couche de frottement en fonction de la composition de l'alliage de Co-Ni-P, et

la figure 2 représente le taux d'usure d'une couche de frottement en fonction de la composition de l'alliage de Co-Ni-P.

Des dépôts galvaniques ont été obtenus à partir d'électrolytes aqueux contenant des sels dissous de nickel, de cobalt ainsi que des sels de phosphites ou de l'acide phosphoreux. Ces électrolytes ont été soumis au passage d'un courant entre une anode et une cathode. Cette cathode a été le lieu de déposition de couches consistant en un alliage de Co-Ni-P.

En faisant varier les paramètres de l'électrodéposition, soit la concentration des sels contenus dans l'électrolyte, la densité de courant cathodique, le pH et la température de l'électrolyte, il a été possible d'obtenir des couches d'alliage dont la teneur en cobalt était comprise entre 0 et 98%, la teneur en Ni entre 0 et 98% et la teneur en phosphore entre 3 et 20%.

Les mêmes domaines de variation d'alliages ont pu être obtenus par dépôts autocatalytiques à partir d'électrolytes du même type que ceux décrits ci-dessus et contenant des sels d'hypophosphites et/ou de l'acide hypophosphoreux.

Le comportement tribologique des couches a été étudié à l'aide d'un tribomètre bille-plan permettant la mesure du coefficient de frottement ainsi que le taux d'usure de la couche. Sur les figures 1 et 2 sont présentés les résultats de mesures effectuées sur des disques de laiton recouvert d'une couche d'alliage de Co-Ni-P d'une épaisseur de 10 μ m et comportant 10% en poids de phosphore. Les conditions de

mesure ont été les suivantes: bille de diamètre 5mm en acier inoxydable, charge 5N, humidité relative 40%, température 25°C, rayon de la piste de frottement 8mm, vitesse de frottement 10cm/s, aucune lubrification.

La figure 1 présente en fonction de la composition de l'alliage la durée de vie d'une couche de frottement exprimée en nombre de tours (n) qui produit une élévation du coefficient de frottement (μ) jusqu'à la valeur 0,3.

La figure 2 présente en fonction de la composition de l'alliage le taux d'usure exprimé en 10^{-15} m³/mN.

Plus généralement, dans le cadre des recherches effectuées pour préciser l'invention il a été mis en évidence que la durée de vie des couches exprimée en nombre de tours sur machine bille-plan jusqu'à l'obtention d'un coefficient de frottement de 0,3 est considérablement augmentée dans une certaine plage de compositions d'alliages allant de:

Co : 40% à 90% poids
Ni : 10% à 50% poids
P : 3% à 20% poids

Toujours dans le cadre des recherches effectuées pour préciser l'invention, il a été mis en évidence que la durée de vie telle qu'exprimée ci-dessus passe par un maximum particulièrement prononcé aux compositions d'alliages suivantes:

Co : 55% à 75% poids
Ni : 15% à 35% poids
P : 5% à 15% poids

Encore toujours dans le cadre des recherches effectuées pour préciser l'invention, il a été mis en évidence que les compositions d'alliages conduisant aux durées de vie accrues

- 5 -

correspondent à celles qui donnent le plus faible taux d'usure sur le tribomètre bille-plan, ce taux d'usure étant exprimé en volume perdu normé par rapport à la charge et au chemin parcouru par la bille sur le plan.

Les courbes caractéristiques représentées sur les figures montrent bien la durée de vie favorable (figure 1) ainsi que le taux d'usure favorable (figure 2) pour des alliages à différents taux de cobalt et de nickel avec une teneur constante de 10% en poids de phosphore, la teneur indiquée en % en abscisse pour le poids de cobalt, et comme teneur en poids de nickel le complément à 100%.

Il est à remarquer que le type de frottement obtenu en l'absence de lubrification à l'aide de la couche étudiée est particulièrement intéressant en raison de l'obtention simultanée d'un faible coefficient de frottement et d'une bonne résistance à l'usure.

Ces couches, déposées en épaisseur de 10 μ m sur acier, ont d'autre part été testées quant à leur résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion a été testée à l'aide du brouillard salin (5% NaCl, 38°C, 100% d'humidité relative), et après 96 heures aucune corrosion n'était visible, ce qui prouve une excellente tenue à la corrosion, au moins aussi bonne que celle de l'alliage de Ni-P couramment utilisé industriellement à des fins de protection contre la corrosion.

Le comportement des couches d'alliage de Co-Ni-P dans les compositions selon l'invention, c'est-à-dire favorisant la résistance au frottement a été testé quant à son fonctionnement comme contact électrique pour connecteurs. Il s'est avéré qu'à une charge de 1N contre un partenaire en or et après 10 jours d'exposition à 95% d'humidité relative à 25°C la résistance de contact présentait des valeurs moyennes de

20 milliohms et des valeurs isolées dépassant les 100 milliohms. Par contre, lorsque ces couches étaient recouvertes de 0,1 μ m d'or, la résistance de contact mesurée après 100 jours de test dans les conditions citées ne dépassait pas 10 milliohms. En conclusion, les couches d'alliage de Co-Ni-P dans les compositions selon l'invention, recouvertes d'un flash d'or, peuvent servir de contact électrique d'excellente qualité.

Partant des alliages de Co-Ni-P à composition favorable, il a été observé dans le cadre des recherches effectuées pour préciser l'invention que le frottement diminue encore par l'effet d'une codéposition de particules solides lubrifiantes selon le procédé décrit par Paulet et al [J.F. Paulet, J.Cl. Puipe and H. Steup, "Electroplating bath for simultaneous deposition of metal and a permanent solid lubricant", brevet U.S. n° 4728398, 1er mars 1988].

Une série de lubrifiants solides d'une granulométrie de 0,2 à 20 μ m ont pu être incorporés comme particules finement dispersées et régulièrement réparties dans l'alliage de Co-Ni-P à des teneurs comprises entre 1 et 10 % en poids, à savoir du fluorure de carbone ["Foracarb", un produit de la firme PUK], du MoS₂, du graphite, de la poudre d'argent, du PTFE, du BaF₂, du CaF₂, un mélange eutectique de BaF₂.CaF₂, du BN hexagonal et de l'huile encapsulée. Des mélanges binaires et ternaires de dispersoïdes ont également été codéposés, notamment le PTFE avec MoS₂, le fluorure de carbone avec le MoS₂, le fluorure de carbone avec de l'huile encapsulée, le fluorure de carbone avec du MoS₂ et de l'huile encapsulée ainsi que de la poudre d'argent avec du BaF₂.

L'incorporation de ces particules lubrifiantes a permis d'augmenter la durée de vie des couches d'alliage de Co-Ni-P dans les compositions selon l'invention, cette augmentation s'exprimant par un facteur allant jusqu'à 1000, ce qui est

- 7 -

nettement meilleur que les valeurs obtenues avec des couches de Co ou de Ni ou d'alliage de Ni-P ou de Co-P ou de Co-Ni contenant les mêmes dispersoïdes.

Une matrice d'alliage de Co-Ni-P d'une composition de 65%-25%-10% en poids contenant du fluorure de carbone comme dispersoïde a montré une durée de vie 50 fois supérieure à une matrice d'alliage de Co-Ni-P d'une composition de 28%-60%-12% en poids contenant une même quantité de fluorure de carbone. Cela met bien en évidence que la composition particulière de l'alliage de Co-Ni-P selon l'invention non seulement est favorable au frottement comme alliage pur mais aussi comme matrice pour dépôts composites.

Des dépôts composites ont été obtenus avec des dispersoïdes anti-abrasifs, notamment des oxydes, des carbures, des nitrures et de la poudre de diamant. Un effet anti-usure a été observé quand on a utilisé en tant que matrice l'alliage de Co-Ni-P d'une composition selon l'invention, et cet effet anti-usure s'est avéré nettement plus efficace qu'avec des matrices métalliques de Ni ou Co ou d'alliage de Ni-P ou de Co-P ou de Co-Ni ou de Co-Ni-P d'une composition de 28%-60%-12% en poids.

EXEMPLE 1

Une couche d'alliage de Co-Ni-P a été déposée par voie électrolytique en épaisseur de 10 μ m sur un disque de laiton de 5cm de diamètre et de 5mm d'épaisseur dans les conditions suivantes:

composition de l'électrolyte: (g/l)

NiCl ₂ .6H ₂ O	26
NiCO ₃	17
CoCl ₂ .6H ₂ O	60
CoSO ₄ .7H ₂ O	50
H ₃ PO ₃	30

pH: 1,5

température: 60°C

A une densité de courant cathodique de 12A/dm² pendant 9 minutes, le disque de laiton a été revêtu d'une couche de 10 μ m d'épaisseur d'alliage de Co-Ni-P d'une composition de 60%-30%-10% en poids. Ce disque a été soumis à des essais tribologiques sur une machine bille-disque telle que décrite ci-dessus en relation avec les figures 1 et 2. Le coefficient de frottement au départ était de 0,15 et il a fallu 1100 tours pour le faire passer à 0,3. Après l'essai, le sillon de frottement a été analysé au rugosimètre et le volume usé a été évalué géométriquement à environ 10 x 10⁻¹⁵ m³/mN.

EXEMPLE 2

L'essai décrit dans l'exemple 1 a été répété sous les mêmes conditions expérimentales mais à 2A/dm² et pendant 60 minutes. La couche obtenue avait une épaisseur d'environ 10 μ m et sa composition était de 28% en poids de Co, 60% en poids de Ni et 12% en poids de P. La durée de vie mesurée

dans les mêmes conditions jusqu'à l'obtention d'un coefficient de frottement de 0,3 était de 40 tours, et le taux d'usure était d'environ $500 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{mN}$.

EXEMPLE 3

Une couche d'alliage de Co-Ni-P a été déposée par voie galvanique autocatalytique en épaisseur de $10 \mu\text{m}$ sur un disque de laiton de 5cm de diamètre et 5mm d'épaisseur dans les conditions suivantes:

composition de l'électrolyte:	(M)
tartrate de NaK	0,71
NaH_2PO_2	0,094
CoCl_2	0,197
NiCl_2	0,80
NH_4Cl	0,93

pH: 7,9
température: 85°C

Une épaisseur d'environ $10 \mu\text{m}$ a été obtenue après 95 minutes. La composition de l'alliage était de 50% en poids de Co, 45% en poids de Ni et 5% en poids de P. Les essais bille-plan ont montré une durée de vie jusqu'à l'obtention d'un coefficient de frottement de 0,3 de 600 tours et un taux d'usure d'environ $50 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{mN}$.

EXEMPLE 4

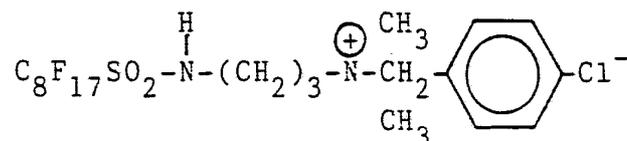
Des dépôts composites d'alliage de Co-Ni-P contenant 10% en volume de fluorure de carbone d'une granulométrie moyenne de $3 \mu\text{m}$ et régulièrement dispersé dans la matrice métallique ont été déposés à partir de l'électrolyte décrit dans l'exem-

- 10 -

ple 1 mais contenant en outre 25g/l de particules de fluorure de carbone ainsi que 0,6g/l de sel d'ammonium quaternaire ["Hyamine 10-X", un produit de la firme Rohm et Haas]. A 12A/dm² de courant cathodique pendant 9 minutes, la couche déposée avait environ 10,um d'épaisseur et la matrice métallique contenait 60% en poids de Co, 30% en poids de Ni et 10% en poids de P. Cette matrice métallique contenait environ 10% en volume de fluorure de carbone. Un deuxième essai, réalisé pendant 60 minutes à 2A/dm², a déposé environ 10,um d'une couche dont la matrice métallique avait la composition suivante: 23% en poids de Co, 60% en poids de Ni et 12% en poids de P. Cette matrice métallique contenait en outre environ 10% en volume de fluorure de carbone. Les essais de frottement bille-plan ont montré une durée de vie jusqu'à l'obtention d'un coefficient de frottement de 0,3 de 30000 tours pour le premier essai décrit et de 1600 tours pour le deuxième essai décrit. Le taux d'usure était de $0,2 \times 10^{-15}$ m³/mN pour le premier essai décrit et de 14×10^{-15} m³/mN pour le deuxième essai décrit.

EXEMPLE 5

Des dépôts composites d'alliage de Co-Ni-P contenant 12% en volume de MoS₂ d'une granulométrie moyenne de 1,um et régulièrement dispersé dans la matrice métallique ont été déposés à partir de l'électrolyte décrit dans l'exemple 1 mais contenant en outre 30g/l de poudre de MoS₂ ainsi que 1g/l de

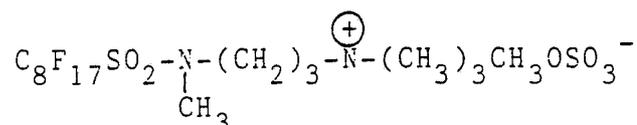


A 12A/dm² de courant cathodique pendant 9 minutes, la couche déposée avait environ 10,um d'épaisseur et la matrice

métallique contenait 60% en poids de Co, 30% en poids de Ni et 10% en poids de P. Un deuxième essai à 2A/dm² pendant 60 minutes a déposé environ 10_μm de couche dont la matrice métallique contenait 28% en poids de Co, 60% en poids de Ni et 12% en poids de P. Des essais au frottement bille-plan sous vide (et pour le reste aux conditions décrites en relation avec la figure 1) ont montré une durée de vie jusqu'à l'obtention d'un coefficient de frottement de 0,3 de 18000 tours pour le premier essai décrit et de 650 tours pour le deuxième essai décrit. Le taux d'usure était de 3,5 x 10⁻¹⁵ m³/mN pour le premier essai décrit et de 85 x 10⁻¹⁵ m³/mN pour le deuxième essai décrit.

EXEMPLE 6

Des dépôts composites d'alliage de Co-Ni-P contenant 15% en volume de particules de CaF₂ à granulométrie moyenne de 0,8_μm ont été obtenus à partir de l'électrolyte décrit dans l'exemple 1 mais contenant en outre 30g/l de particules de CaF₂ et 1g/l du composé

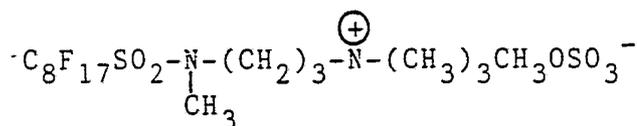


En tant qu'objets représentatifs de substrats et d'articles manufacturés aptes à recevoir le dépôt de couches ayant la composition selon l'invention, des joints rotatifs étanches en acier inoxydable ont été traités cathodiquement à 12A/dm² pendant 9 minutes et la couche obtenue avait 10_μm d'épaisseur. La composition de la matrice métallique était de 60% en poids de Co, 30% en poids de Ni et 10% en poids de P.

D'autres joints rotatifs étanches du même matériau et de même dimension ont été revêtus d'une couche de 10_μm de Co

- 12 -

contenant 15% en volume de particules de CaF₂ à granulométrie moyenne de 0,8 μm par traitement cathodique dans un électrolyte conventionnel de cobalt contenant en plus 30g/l de particules de CaF₂ et 1g/l du composé



La durée de vie des joints rotatifs étanches a été mesurée à 450°C en heures de fonctionnement jusqu'à une valeur donnée du moment de rotation. Les joints traités pour obtenir une couche de Co-Ni-P/CaF₂ ont montré une durée de vie de 265 heures, les joints traités pour obtenir une couche de Co/CaF₂ ont montré une durée de vie de 148 heures, et les joints non traités ont montré une durée de vie de 96 heures.

EXEMPLE 7

Des dépôts composites d'alliage de Co-Ni-P contenant des particules de Cr₂O₃ à granulométrie moyenne de 0,5 μm ont été obtenus à partir de l'électrolyte décrit dans l'exemple 1 mais contenant en outre 30g/l de particules de Cr₂O₃. A 12A/dm² de courant cathodique pendant 9 minutes, la couche déposée avait environ 10 μm d'épaisseur et la matrice métallique avait la composition suivante: 50% en poids de Co, 30% en poids de Ni et 10% en poids de P. Cette matrice contenait environ 15% en volume de Cr₂O₃. Un deuxième essai réalisé pendant 60 minutes à 2A/dm² a déposé environ 10 μm de couche dont la matrice métallique avait la composition suivante: 28% en poids de Co, 60% en poids de Ni et 12% en poids de P. Cette matrice métallique contenait environ 15% en volume de Cr₂O₃. Les essais de frottement bille-plan ont montré une durée de vie jusqu'à l'obtention d'un coefficient de frottement de 0,3 de 600 tours pour le premier essai

décrit et de 25 tours pour le deuxième essai décrit. Le taux d'usure était de $0,08 \times 10^{-15}$ m³/mN pour le premier essai décrit et de $3,5 \times 10^{-15}$ m³/mN pour le deuxième essai décrit.

- 14 -

Revendications

1. Composition comprenant au moins 40 à 90% en poids de Co, 10 à 50% en poids de Ni et 3 à 20% en poids de P, comme couche anti-usure à bas coefficient de frottement déposée par voie galvanique sur un substrat.
2. Composition selon la revendication 1 et comprenant au moins 55 à 75% en poids de Co, 15 à 35% en poids de Ni et 5 à 15% en poids de P.
3. Composition selon la revendication 1 et comprenant en outre des particules finement dispersées codéposées lors de la déposition galvanique et d'une granulométrie comprise entre 0,01,um et 100,um.
4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les particules sont constituées d'un ou plusieurs lubrifiants solides.
5. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les particules sont constituées d'un ou plusieurs anti-abrasifs.
6. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les particules sont constituées d'un mélange d'un ou plusieurs lubrifiants solides et d'un ou plusieurs anti-abrasifs.
7. Composition selon l'une des revendications 4 ou 6, dans laquelle les lubrifiants solides sont sélectionnés parmi les composés suivants: fluorure de carbone, MoS₂, graphite, poudre d'argent, PTFE, BaF₂, CaF₂, mélange eutectique de BaF₂.CaF₂, huile encapsulée et BN hexagonal, et les mélanges de ces composés.

8. Composition selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle les anti-abrasifs sont sélectionnés parmi les composés suivants: oxydes, carbures, nitrures et poudre de diamant.

9. Article manufacturé comportant une couche superficielle anti-usure à bas coefficient de frottement déposée par voie galvanique, cette couche ayant la composition définie dans l'une des revendications 1 à 8.

10. Couche anti-usure à bas coefficient de frottement déposée par voie galvanique, cette couche ayant la composition définie dans l'une des revendications 1 à 8.

1/1

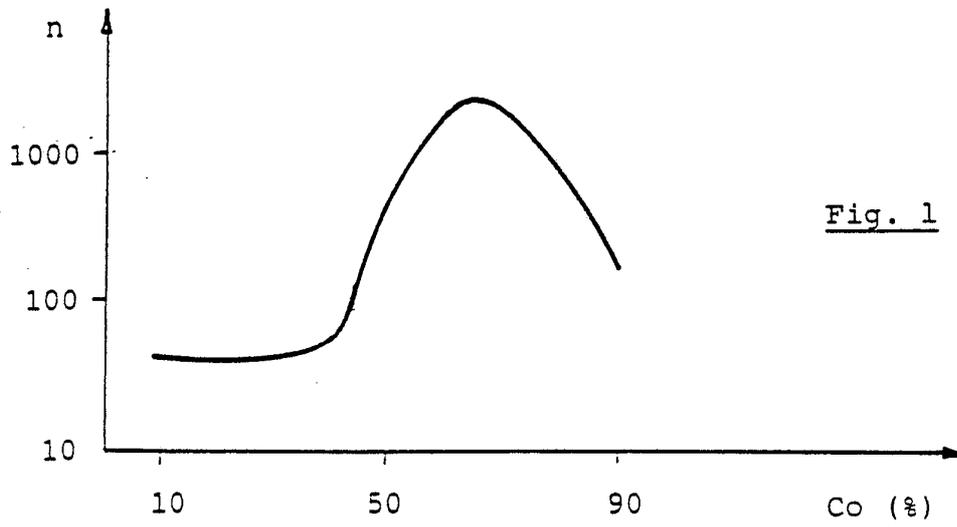


Fig. 1

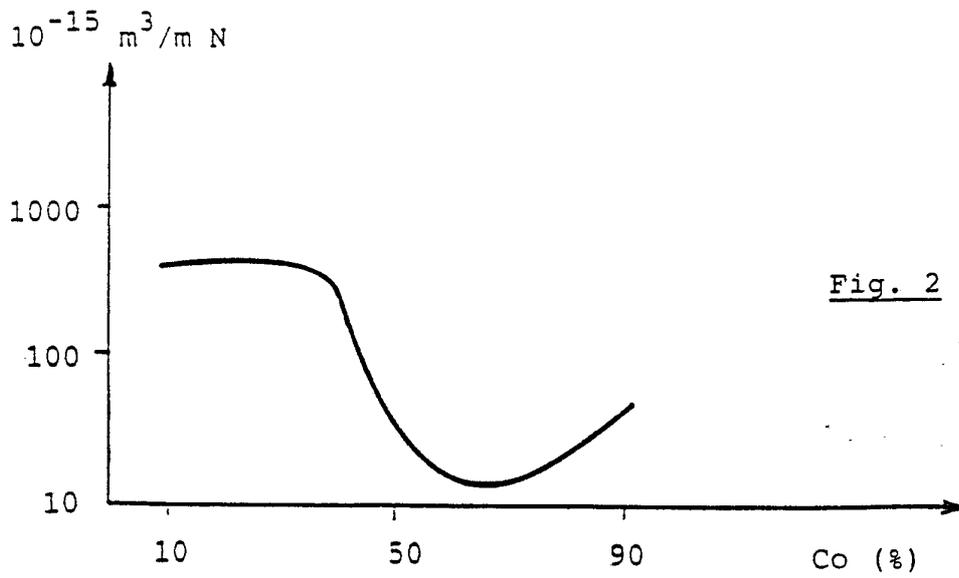


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 89/00117

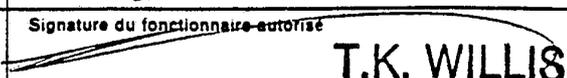
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 25 D 15/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 25 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	Patent Abstracts of Japan, volume 10, Nr. 350 (C-387)(2406), 26 November 1986 & JP, A, 61149498 (RIKEN CORP.) 8 July 1986	1,3,5,8-10
A	-- Patent Abstracts of Japan, volume 10, Nr. 390 (C-394)(2447), 26 December 1986, & JP, A, 61177400 (RIKEN CORP.) 9 August 1986 -----	
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
17 August 1989 (17.08.89)	3 October 1989 (03.10.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/CH 89/00117

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 25 D 15/02		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵ :	C 25 D	
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
X	Patent Abstracts of Japan, volume 10, no. 350 (C-387)(2406), 26 novembre 1986 & JP, A, 61149498 (RIKEN CORP.) 8 juillet 1986	1,3,5,8-10
	--	
A	Patent Abstracts of Japan, volume 10, no. 390 (C-394)(2447), 26 décembre 1986, & JP, A, 61177400 (RIKEN CORP.) 9 août 1986	

<p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« 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)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« 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</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« 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.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
17 août 1989	03. 10. 89	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé  T.K. WILLIS	