

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.09.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.04.01 Bulletin 01/14.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : DACRAL S.A. Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ROQUIER DANIEL et MILLET BENOIT.

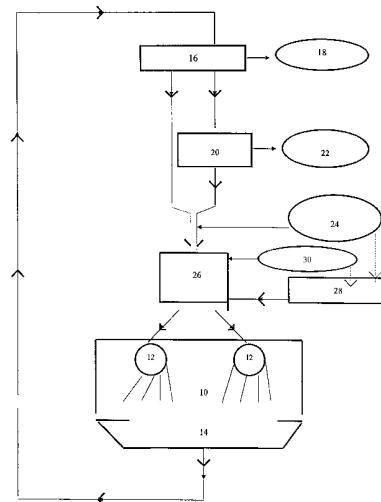
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤4 REVETEMENT ET PROCEDE DE TRAITEMENT ANTICORROSION DE PIECES METALLIQUES.

⑤7 La présente invention vise à mettre au point un revêtement anticorrosion de pièces métalliques, exempt de chrome et de dérivés à base de chrome et en particulier de chrome hexavalent, qui puisse être de préférence appliqué en couches minces tout en étant doté de performances de protection élevées.

Ledit revêtement est constitué par l'association synergique d'une première couche à base de zinc métallique et d'une ou plusieurs couche (s) de revêtement obtenue (s) à l'aide d'une composition aqueuse contenant un métal particulier, un solvant approprié, un épaississant et un liant constitué par un silane.



La présente invention vise à mettre au point un revêtement anticorrosion de pièces métalliques, exempt de chrome et de dérivés à base de chrome et en particulier de chrome hexavalent, qui puisse être de préférence appliqué en couches minces tout en étant doté de performances de protection élevées.

5 L'invention s'applique aux pièces de nature métallique (en particulier acier, fonte) qui nécessitent une bonne tenue à la corrosion en couche mince. La géométrie des pièces a peu d'importance tant que l'applicabilité des pièces par les procédés décrits reste possible.

L'invention permet d'améliorer les propriétés anticorrosion des pièces
10 traitées sans utiliser de chrome et notamment de chrome hexavalent dans la formulation des revêtements.

De nombreuses solutions de traitement anticorrosion à base de chrome auront été proposées à ce jour. Si elles donnent généralement satisfaction sur le plan de la protection des pièces métalliques, elles sont cependant de plus en plus critiquées en
15 raison de leurs conséquences sur le plan toxique et en particulier en raison des conséquences néfastes sur l'environnement.

La présente invention concerne un revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisé en ce qu'il est constitué par l'association synergique d'une première couche à base de zinc métallique et d'une ou plusieurs couche(s) de
20 revêtement obtenue(s) à l'aide d'une composition aqueuse contenant un métal particulière, un solvant approprié, un épaississant et un liant constitué par un silane.

Préalablement au dépôt de la couche à base de zinc métallique, il est généralement nécessaire de procéder à une opération de préparation de la surface des pièces à traiter, qui implique au moins l'une des étapes suivantes :

- 25
- le dégraissage sert à nettoyer la surface de tous les corps gras provenant de la fabrication des pièces. Il est généralement fait à partir d'un bain alcalin contenant des détergents. Après traitement, les pièces sont rincées.
 - le décapage consiste à enlever la couche d'oxyde recouvrant la surface du
30 métal traité. Il est réalisé soit par voie chimique (bain acide) soit par voie mécanique (grenaillage). Si le décapage est réalisé par voie humide, il est forcément suivi d'un rinçage.

La première couche à base de zinc métallique peut par exemple être avantageusement réalisée par un dépôt mécanique. Une telle couche constituée de zinc ou plus généralement d'un alliage de zinc et de fer, voire obtenue à partir d'un mélange de particules de zinc et de fer, peut être appliquée dans le cadre de la présente invention à raison d'une quantité comprise entre 50 et 300 mg/dm² de métal d'apport. Pour certaines applications particulières, on pourra même se satisfaire de quantités déposées plus faibles.

Le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique est avantageusement obtenu par une opération de grenailage à l'aide de billes d'acier présentant au moins une couche extérieure comprenant soit du zinc pur soit un alliage à base de zinc.

Un tel dépôt mécanique d'une couche à base de zinc métallique peut également être assuré par une opération de grenailage à l'aide d'un mélange de billes d'acier et de billes constituées par un cœur d'acier et présentant en surface au moins une couche extérieure à base d'un alliage de zinc ou une couche extérieure de zinc pur.

Enfin, ce dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique peut également être obtenu par grenailage à l'aide de billes réalisées essentiellement à base d'un alliage de fer, le grenailage étant réalisé en présence d'une poudre de zinc ou de semoule de zinc qui se trouve donc appliquée sous l'effet mécanique du grenailage.

Le terme de bille ou microbille utilisé dans le cadre de la présente invention pour décrire les opérations de grenailage doit s'entendre au sens large, c'est-à-dire englober tous types de formes de particules ou microparticules à projeter à la surface des pièces.

La machine de grenailage utilisée pour réaliser cette première couche à base de zinc, peut par exemple être réalisée conformément au diagramme schématique illustré sur la figure 1 annexée.

On observe sur cette figure, que la machine comporte principalement une chambre de grenailage 10 pouvant par exemple comporter deux turbines de projection 12 entre lesquelles vont défiler les pièces à traiter. Les turbines de projection 12 vont donc projeter les microbilles d'alliage de fer ou d'alliage à base de zinc sur les surfaces des pièces à traiter, en présence le cas échéant d'une poudre ou

de semoule de zinc. La partie inférieure de cette chambre de grenailage 10 est équipée d'un dispositif 14 de recyclage des billes de grenailage. Ces billes sont ensuite amenées vers un séparateur granulométrique 16 de manière à écarter des billes de diamètre devenu trop faible. Ainsi, on élimine en particulier les poussières
5 métalliques 18 générées lors de l'opération de grenailage. Dans le cas où l'on utilise uniquement des billes revêtues d'un alliage à base de zinc, après un tri granulométrique des billes, ces dernières sont amenées vers un séparateur magnétique 20 qui permet d'effectuer un tri entre les billes d'acier recouvertes d'un alliage à base de zinc et les billes d'acier épuisées en zinc, c'est-à-dire qui ont perdu
10 une grande partie de cet alliage à base de zinc, les billes d'acier épuisées en zinc sont récupérées au poste 22. A la sortie de ce séparateur magnétique 20, il est en outre prévu un dispositif 24 de mesure de la teneur en zinc des billes de grenailage.

En réponse à cette mesure de teneur en zinc, le réservoir 26 des microbilles qui est destiné à alimenter les turbines de projection 12 du dispositif de grenailage
15 10, va être ou non réalimenté avec des billes neuves en 28, c'est-à-dire chargées ou rechargées en zinc. Le réservoir 26 est en outre avantageusement équipé d'un système de contrôle de niveau 30.

Il est donc ainsi possible de réaliser, de manière continue ou discontinue, le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique à la surface des pièces à
20 traiter.

Une autre façon de réaliser un dépôt métallique de zinc ou d'alliage de zinc est l'électrozingage. L'électrozingage est le dépôt métallique de zinc ou d'un alliage à base de zinc à partir d'une solution aqueuse par imposition d'un courant électrique continu entre la pièce à revêtir et une anode. Cette anode peut être soit inerte, soit
25 constituée par du zinc lui-même sous forme de boule ou de plaques à une pureté de 99,99 %. Le bain d'électrolyse peut être soit acide, soit alcalin avec ou sans cyanure. Le bain d'électrolyse peut également contenir des sels d'autres métaux permettant ainsi de réaliser des alliages avec le zinc (nickel, manganèse, fer, cobalt).

Un autre façon de réaliser un dépôt de zinc ou d'alliage à base de zinc est la galvanisation à chaud. La galvanisation à chaud est une opération de revêtement par
30 trempé dans un bain de zinc en fusion à une température de l'ordre de 460°C. Avant l'opération de galvanisation proprement dite, il y aura lieu de procéder à une opération de fluxage, destinée à parfaire la préparation de surface, en dissolvant les

oxydes reformés à la surface lors des rinçages, en évitant l'oxydation des pièces par un film de flux et en assurant une bonne mouillabilité de la surface par le zinc fondu. Les flux employés sont constitués de chlorure de zinc et/ou de chlorure d'ammonium.

5 Pour la mise en œuvre de l'étape de galvanisation proprement dite, en général, la teneur en zinc du bain est 99,5 %. La fourchette classique de températures se situe entre 445 et 460°C. La vitesse d'émersion des pièces du bain va réguler l'épaisseur de la couche de zinc.

10 En ce qui concerne l'application ultérieure d'une ou plusieurs couche(s) de revêtement obtenue(s) à base d'une solution aqueuse contenant un métal particulière, un solvant, un épaississant et un liant constitué par un silane, de façon plus précise, une telle composition comprend par exemple :

- un métal particulière choisi parmi le zinc et/ou l'aluminium,
- un solvant organique,
- 15 - un épaississant,
- un liant à base de silane portant des groupes fonctionnels époxy,
- de l'eau.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite composition contient de 10 à 35% en poids de zinc et/ou de 1,5 à 35% en poids d'aluminium.

20 Selon une caractéristique avantageuse, ladite composition contient de 3 à 20% en poids de silane.

De façon très générale, le dérivé à base de silane utilisé comme liant, par exemple de façon avantageuse le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane est présent dans la composition à raison d'une quantité comprise entre environ 5 et 25 environ 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon une autre particularité de l'invention, ladite composition contient de 1 à 30% en poids d'un solvant organique, en particulier de dipropylèneglycol.

De manière plus générale, le solvant organique utilisé dans ladite composition aqueuse est un solvant liquide à haut point d'ébullition, par exemple un liquide 30 oxohydroxylé, avantageusement choisi dans le groupe consistant en tri- et tétraéthylèneglycol, di- et tri-propylèneglycol, monométhyle, diméthyle et éthyl éthers des glycols précités, des polypropylène glycols, de l'alcool diacétonique, des éthers de diéthylèneglycol et leurs mélanges.

Ladite composition contient également de préférence de 0,005 à 2% en poids d'un agent épaississant, en particulier d'hydroxypropylméthylcellulose.

De façon avantageuse, le métal particulaire est utilisé sous forme de poudre ayant un diamètre compris entre 1 et 10 μm de préférence 2-5 μm ou de particules de
5 faibles dimensions inférieures à 15 microns, ou encore un mélange des deux.

De façon générale, le métal particulaire pourra être constitué par un ou deux des métaux choisis parmi le zinc et l'aluminium, leurs alliages et leurs mélanges intermétalliques en toutes proportions.

Ladite composition aqueuse contient également un agent épaississant
10 présent de préférence à raison de 0,05 à environ 2% en poids par rapport au poids total de la composition. Ledit épaississant sera de préférence choisi dans le groupe comprenant des épaississants cellulosiques, la gomme de xantane, des argiles modifiés et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de ladite composition aqueuse,
15 cette dernière contiendra d'environ 0,2 à environ 1,2% en poids de l'agent épaississant, de préférence choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, la méthylhydroxypropylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la méthyléthylcellulose, ainsi que leurs mélanges.

Ladite composition aqueuse contient également de façon avantageuse un
20 agent mouillant de préférence présent à raison de 0,01 à environ 3% en poids par rapport au poids total de la composition, ledit agent mouillant étant de préférence un agent de type non ionique.

La composition aqueuse peut également dans certaines conditions contenir
25 d'environ 0,1 à environ 10% en poids d'un composé à base de bore, par exemple choisi parmi l'acide orthoborique, l'acide métaborique, l'acide tétraborique, l'oxyde de bore ainsi que leurs mélanges.

Enfin, la dite composition peut contenir également d'environ 0,1 à environ
30 2% en poids d'un inhibiteur de corrosion choisi dans le groupe comprenant le nitrate de calcium, le phosphate d'ammonium dibasique, le sulfonate de calcium, le carbonate de lithium, ainsi que leurs mélanges.

On précisera enfin que, de façon générale, ladite composition contient d'environ 30 à environ 60% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

5 Cette composition peut être appliquée sur la première couche à base de zinc métallique par les opérations de pulvérisation, par trempage ou par trempage centrifugation, puis soumise à une opération de cuisson, de préférence à une température de 70 à 300°C.

10 Avantageusement, la réalisation de la ou lesdites couche(s) de revêtement est effectuée de manière à obtenir de l'ordre de 10 à 20 g/m² exprimé en poids de matière sèche.

Pour démontrer le caractère synergique de l'association de la première couche à base de zinc métallique avec la ou les couche(s) supérieure(s) de revêtement obtenue(s) à l'aide de la composition aqueuse à base de silane, on précisera ci-après les conditions dans lesquelles les différentes couches ont été
15 appliquées dans le cadre de l'expérimentation comparative dont les résultats seront rapportés ci-après.

En l'espèce, le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique par grenailage, a été opéré par projection mécanique à sec sur tôle d'acier DC04 à l'aide d'une grenailleuse dénommée Z-coater DZ-100 commercialisée par la société
20 japonaise SAMPOH, dont le fonctionnement correspond à celui du schéma de la figure annexée. Les conditions de projections sont les suivantes :

- débit de projection : 80 kg par minute,
- vitesse de la turbine : 4 200 tours par minute.

Les particules utilisées sont des particules d'alliage zinc-fer :

25 ZZ48 : 70%, taille des particules 0,25 à 0,7 mm

ZZ60 : 30%, taille des particules 0,04 à 0,25 mm.

Les particules sont constituées d'un noyau en fer recouvert d'un film de zinc avec à l'interface une couche d'alliage zinc-fer.

30 Les teneurs en zinc pour les particules ZZ48 et ZZ60 sont respectivement de 33-39 % et de 67-73 %.

La composition aqueuse à base de silane utilisée dans le cadre de l'expérimentation comparative, correspond à :

- 5
- zinc : 28%,
 - aluminium : 3,1%,
 - dipropylèneglycol : 4,2%,
 - glycidoxypropyltriméthoxysilane : 7%,
 - nonylphénolpolyoxyéthylène : 3%, et
 - hydroxypropylméthylcellulose : 0,13%.

10 L'application de cette composition aqueuse à base de silane a été réalisée par pistollage pneumatique à jet rond (0,8 mm). Le temps de pulvérisation a été de 4 secondes pour obtenir un poids de couche de l'ordre de 16-18 g/m² avec un produit à 40% d'extrait sec et 38 secondes de viscosité (coupe AFNOR #4).

La cuisson des pièces est réalisée par convection : séchage à 70°C pendant 20 minutes suivi d'une cuisson à 300°C pendant 30 minutes.

15 Les résultats de ces expérimentations comparatives relatives à l'apparition de la rouille rouge sont rassemblés dans les trois tableaux ci-après :

TABLEAU 1

Grenaillage à l'aide de billes à base de zinc + Traitement au silane :

Grammage total	Système	BS* en heures
10g/m ²	Grenaillage de zinc	15
	Traitement au silane	48
20g/m ²	Grenaillage de zinc	30
	Traitement au silane	96
	Grenaillage 10g/m ² + traitement au silane 10g/m ²	216
30g/m ²	Grenaillage de zinc	72
	Traitement au silane	192
	Grenaillage 10g/m ² + traitement au silane 20g/m ²	432

*BS : Brouillard salin selon test ASTM B117

TABLEAU 2

Système électrozingué + traitement au silane :

Grammage total	Système	BS* en heures
10g/m ²	Traitement au silane	48
20g/m ²	Traitement au silane	96
70g/m ²	Electrozingué	96
80g/m ²	Electrozingué	120
	Electrozingué 70g/m ² +traitement au silane 10g/m ²	360
90g/m ²	Electrozingué	144
	Electrozingué 70g/m ² +traitement au silane 20g/m ²	>1000h

BS : Brouillard salin selon test ASTM B117

5

TABLEAU 3

Système galvanisé + traitement au silane :

Grammage total	Système	BS* en heures
10g/m ²	Traitement au silane	48
20g/m ²	Traitement au silane	96
90g/m ²	Galvanisé	168
100g/m ²	Galvanisé	192
	Galvanisé 90g/m ² +traitement au silane 10g/m ²	384
110g/m ²	Galvanisé	216
	Galvanisé 90g/m ² +traitement au silane 20g/m ²	>1000h

BS : Brouillard salin selon test ASTM B117

10

Quel que soit le mode de dépôt de la première couche à base de zinc métallique utilisé, associé au dépôt du revêtement à l'aide de la composition aqueuse à base de silane, l'effet de synergie se trouve démontré de façon incontestable dans les trois tableaux, et ceci bien entendu pour les différentes variantes de grammage total expérimentées.

La tenue au brouillard salin est très nettement améliorée pour des systèmes à base d'électrozingué et galvanisé et dans une moindre mesure de grenailage, lorsque le traitement au silane atteint un grammage de 20 g/m^2 . Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un grammage de 10 g/m^2 n'est probablement pas suffisant pour recouvrir
5 parfaitement la pièce compte tenu des hétérogénéités de surface.

Pour obtenir de l'ordre de 400 heures de brouillard salin, il est possible d'utiliser le système grenailage + traitement au silane à 30 g/m^2 de grammage total (soit $6-7 \mu\text{m}$) ; pour le système électrozingué + traitement au silane à 80 g/m^2 de grammage total (soit $11-13 \mu\text{m}$) ; ou pour le système galvanisé + traitement au silane
10 à 100 g/m^2 de grammage total (soit $14-16 \mu\text{m}$).

Ceci montre la forte synergie existant entre le grenailage de zinc et le traitement au silane et permet de diviser par deux l'épaisseur déposée pour une tenue à la corrosion similaire.

REVENDICATIONS

1. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisé en ce qu'il est constitué par l'association synergique d'une première couche à base de zinc
5 métallique et d'une ou plusieurs couche(s) de revêtement obtenue(s) à l'aide d'une composition aqueuse contenant un métal particulière, un solvant approprié, un épaississant et un liant constitué par un silane.
2. Revêtement anticorrosion, caractérisé en ce que la première couche à base
10 de zinc métallique est réalisée par dépôt mécanique.
3. Revêtement anticorrosion selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique est assuré par grenailage de billes présentant au moins une couche extérieure comprenant un alliage à base de
15 zinc.
4. Revêtement anticorrosion selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique est assuré par un grenailage à l'aide d'un mélange de billes constituées par un alliage à base de fer et
20 de billes présentant au moins une couche extérieure comprenant un alliage à base de zinc.
5. Revêtement anticorrosion selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique est assuré par un
25 grenailage de billes à base d'un alliage de fer en présence de poudre de zinc.
6. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le dépôt mécanique de la couche à base de zinc métallique est constitué par des particules de zinc, un mélange de particules de zinc et de particules de fer, ou
30 encore des particules d'alliages zinc-fer, à raison de 50 à 300 mg/dm².
7. Revêtement anticorrosion selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base de zinc métallique est réalisée par dépôt électrolytique.

8. Revêtement anticorrosion selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base de zinc métallique est réalisée par galvanisation à chaud.

5 9. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la ou les couches de revêtement sont obtenues à l'aide d'une composition comprenant :

- un métal particulière choisi parmi le zinc et/ou l'aluminium,
- un solvant organique,
- 10 - un épaississant,
- un liant à base de silane portant des groupes fonctionnels époxy,
- de l'eau.

10. Revêtement anticorrosion selon la revendication 9, caractérisé en ce que
15 la composition contient de 10 à 35% en poids de zinc.

11. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que la composition contient de 1,5 à 35% en poids d'aluminium.

20 12. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la composition contient de 3 à 20% en poids de silane.

25 13. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la composition contient de 1 à 30% de solvant organique, en particulier de dipropylèneglycol.

30 14. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la composition contient de 0,005 à 2% en poids d'agent épaississant, en particulier d'hydroxypropylméthylcellulose.

15. Revêtement anticorrosion selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou lesdites couches de revêtement sont appliquées par pulvérisation, trempage ou trempage-centrifugation, puis soumises à une opération de cuisson, de préférence à une température de 70 à 300°C.

5

16. Revêtement anticorrosion selon la revendication 15, caractérisé en ce que la réalisation de la ou lesdites couches de revêtement est effectuée de manière à obtenir de l'ordre de 10 à 20g/m² exprimé en poids de matière sèche.

10

17. Procédé de traitement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisé en ce que l'on applique à la surface desdites pièces un revêtement anticorrosion selon les revendications précédentes.

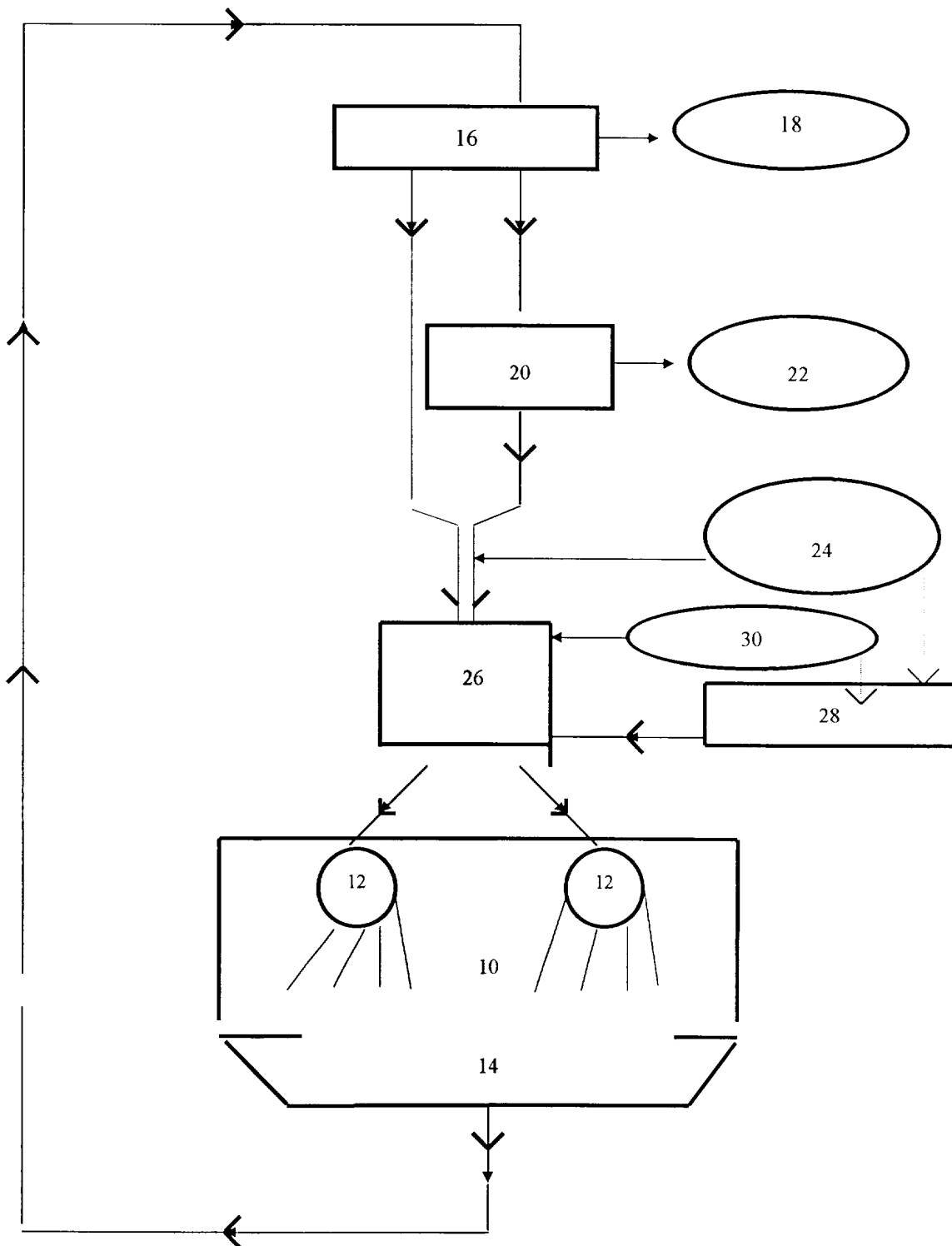


FIG. 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 808 883 A (METAL COATINGS INT INC) 26 novembre 1997 (1997-11-26)	1,9-17	
Y	* abrégé * * colonne 2, ligne 36 - colonne 3, ligne 27 * * colonne 3, ligne 48 - colonne 6, ligne 51 * * colonne 11, ligne 13 - colonne 12, ligne 34 * * revendications 1,3-5,7-9,49,51,76,81,82; exemple 1 *	7,8	
X	WO 95 21277 A (HENKEL CORP ;AOYAMA MASAYUKI (JP); OGINO TAKAO (US)) 10 août 1995 (1995-08-10)	1	
Y	* page 1, ligne 2 - ligne 8 * * page 3, ligne 8 - page 4, ligne 23 * * page 5, ligne 17 - ligne 28 * * revendications 1,3,4,9,10; exemple 1 *	7,8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 061 (C-567), 10 février 1989 (1989-02-10) & JP 63 250472 A (SUMITOMO METAL IND LTD;OTHERS: 01), 18 octobre 1988 (1988-10-18) * abrégé *	2-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7) C23C C25D C09D C08D
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 437 (M-1176), 7 novembre 1991 (1991-11-07) & JP 03 184770 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 12 août 1991 (1991-08-12) * abrégé *	2-6	
	--- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juin 2000		Ceulemans, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O	divulgation non-écrite		
P	document intercalaire		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 250 (C-139), 9 décembre 1982 (1982-12-09) & JP 57 145985 A (MITSUI KINZOKU KOGYO KK), 9 septembre 1982 (1982-09-09) * abrégé * & DATABASE WPI Week 198242 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1982-88919e "Forming a corrosion-proof film" & JP 57 145985 A (MITSUI MINING & SMELTING CO), 9 septembre 1982 (1982-09-09) * abrégé *</p>	2-6
A	<p>EP 0 177 786 A (NIPPON DACRO SHAMROCK CO ;DOWA IRON POWDER CO LTD (JP)) 16 avril 1986 (1986-04-16) * le document en entier *</p>	1-17
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 juin 2000		Ceulemans, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>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</p>

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)