

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83401608.1

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 7/08**

(22) Date de dépôt: 03.08.83

(30) Priorité: 03.08.82 FR 8213550

(43) Date de publication de la demande:
07.03.84 Bulletin 84/10

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(71) Demandeur: **Roquette Frères**

F-62136 Lestrem(FR)

(72) Inventeur: **Lumaret, Jean-Claude**

96, Place Lamartine
F-62400 Bethune(FR)

(72) Inventeur: **Gosset, Serge**

393, Chemin du Paradis
F-62136 Lestrem(FR)

(72) Inventeur: **Boulinguez, Didier**

199, rue Paul Doumer
F-62400 Bethune(FR)

(74) Mandataire: **Koch, Gustave et al,**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris(FR)

(54) **Solution et procédé pour la conversion chimique de substrats métalliques.**

(57) Solution acide pour la conversion chimique de substrats métalliques, caractérisée par le fait qu'elle comprend:

- un polyphosphate, soluble dans l'eau et de formule $(X PO_3)_n$ dans laquelle $n \geq 3$ et dans laquelle X est un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium,
- un agent chélatant organique et
- l'ion zinc,

le pH pouvant être amené à la valeur désirée à l'aide d'un acide minéral choisi dans le groupe comprenant les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique.

Solution et procédé pour la conversion chimique de
substrats métalliques.

L'invention a pour objet une solution aqueuse acide pour la conversion chimique de substrats métalliques, notamment à base de fer ou de ses alliages.

Elle a également pour objet un procédé de conversion chimique mettant en oeuvre ladite solution.

Elle vise enfin les pièces métalliques obtenues par mise en oeuvre du procédé de conversion conforme à l'invention.

Par l'expression "conversion chimique", on désigne les transformations chimiques superficielles des métaux, notamment en milieu acide, permettant de modifier leurs propriétés intrinsèques et de leur conférer de nouvelles caractéristiques physiques ou physico-chimiques, notamment en vue d'accroître leur résistance à la corrosion et/ou en vue de favoriser l'adhérence des revêtements filmogènes appliqués ultérieurement.

Traditionnellement, cette "conversion chimique" de substrats métalliques est réalisée par des traitements classiques de phosphatation et conduit au dépôt à la surface du métal d'une fine couche de phosphate insoluble.

Cette couche de phosphatation peut avoir une structure dite amorphe ou cristalline.

La structure amorphe est obtenue par une conversion à base de phosphate de fer ; la couche de phosphatation est alors composée essentiellement d'un phosphate de fer, la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ et d'oxyde de fer du type magnétite Fe_3O_4 . Ce type de couche permet une excellente adhérence des peintures et une augmentation sensible de la résistance à la corrosion.

La structure cristalline est obtenue quand la solution de traitement contient par exemple du phosphate

de zinc ; les constituants essentiels de la couche sont alors l'hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et la phosphophyllite $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ qui se présentent sous forme de cristaux orientés par rapport au support. Ce type de couche
5 présente une certaine porosité due à l'existence de lacunes intercristallines, qui lui confèrent un bon pouvoir de mouillabilité vis-à-vis des produits tels que peintures et vernis. La propriété essentielle des couches cristallines est cependant de freiner la corrosion;
10 cette propriété est en relation avec la résistance diélectrique du revêtement phosphatique qui s'oppose au passage des courants locaux engendrés par la formation de microcouples galvaniques à la surface du métal.

D'une manière générale, les traitements classiques de phosphatation mettent en oeuvre des solutions
15 acides qui, avant utilisation, contiennent les constituants suivants :

- acide phosphorique H_3PO_4
- un phosphate métallique primaire $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{Me}$,
20 Me représentant souvent le zinc ou le fer, mais pouvant aussi représenter le manganèse, le calcium, le nickel, le cuivre et autres,
- un accélérateur constitué par un élément oxydant généralement d'origine minérale, choisi
25 parmi les chlorates, les nitrates et/ou les nitrites et associé à l'un des métaux précédemment cités, ou encore à du sodium ou à de l'ammonium.

Ces traitements peuvent être effectués par pulvérisation de ces solutions sur les objets à traiter ou,
30 le plus souvent, par immersion des objets à traiter dans ces solutions, généralement à des températures supérieures à 40°C ; le traitement de pulvérisation ou d'immersion s'insère comme suit dans une séquence d'étapes opérationnelles pouvant comprendre :
35

- une étape de dégraissage,

- une étape de rinçage (à froid, puis à chaud),
- une étape de décapage pour la préparation de la surface à traiter,
- une étape de rinçage,
- 5 - l'étape de conversion chimique proprement dite,
- une étape de lavage pour les produits acides non combinés,
- une étape de passivation en milieu chromique destinée à augmenter la résistance de la couche de phosphate à la corrosion,
- 10 - une étape de rinçage,
- une étape de séchage et d'étuvage,
- une étape de "graissage" (protection temporaire) de la couche obtenue dans la mesure où le vernis ou la peinture ne sont pas immédiatement appliqués.
- 15

On a déjà proposé d'améliorer de diverses manières les performances ou la conduite des bains de phosphatation classiques.

20

En particulier, il a été proposé d'ajouter aux susdites solutions une quantité, faible par rapport au phosphate primaire présent, de polyphosphates tels que, par exemple, du pyrophosphate et des métaphosphates polymères à longues chaînes, du type sels de Graham.

25

Cette addition dans un bain de phosphatation de type classique, c'est-à-dire où apparaît toujours comme composant essentiel un phosphate primaire, a rencontré un intérêt limité malgré les avantages alors mis en évidence, à savoir :

30

- les faibles poids de couches obtenus qui améliorent l'adhérence des peintures et vernis,
 - la consommation moindre à l'enrichissement,
 - la diminution du volume de boues.
- 35 Ce manque d'intérêt pour les polyphosphates est

dû :

- aux difficultés de contrôle de l'évolution de la concentration en polyphosphates, dont la présence n'est pas facile à déceler et surtout
- aux inconvénients entraînés par un excès de polyphosphates, par exemple en pyrophosphate; excès qui peut rapidement empêcher toute germination et, par conséquent, interdire toute formation de couche cristalline.

Il a également été proposé d'ajouter des agents "chélatants" à des bains classiques de phosphatation ayant comme composant essentiel des phosphates primaires ; ces agents chélatants étaient choisis dans le groupe comprenant l'EDTA (acide éthylène-diamine-tétracétique), des acides monohydroxycarboxyliques (notamment l'acide gluconique) et des acides polycarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide tartrique et autres.

Cette addition d'agents chélatants ou complexants s'était traduite par les avantages suivants :

- moindre formation de boues,
- dépôts de phosphates plus épais, c'est-à-dire que, contrairement à ce que l'on observe en présence de polyphosphates, il se produit un accroissement de la proportion de dépôt cristallin.

Cependant, malgré toutes ces améliorations, les solutions ou bains de phosphatation de l'art antérieur ne répondent toujours pas à toutes les exigences de la technique.

En particulier, l'un des inconvénients majeurs des procédés de phosphatation classiques réside dans le fait que, même après passivation chromatanse, la tenue des couches de conversion chimique obtenues et la résistance à la corrosion des substrats traités ne sont que très limitées dans le temps.

D'autres inconvénients résident dans les problè-

mes posés à l'utilisateur :

- de par la présence de quantités de boues de phosphate qui, bien que diminuées dans certains cas, restent toujours importantes et qui se forment lors de l'utilisation du bain et,

- de par la présence d'ions chrome VI, amenés par l'étape de passivation et qui constituent des agents polluants toxiques et gênants.

Il est du mérite de la Société Demanderesse d'avoir mis au point une nouvelle solution de conversion chimique répondant mieux que celles qui existent déjà aux diverses exigences de la technique.

La solution de conversion conforme à l'invention est acide et comprend :

- un polyphosphate, soluble dans l'eau et de formule $(X PO_3)_n$ dans laquelle $n \geq 3$ et dans laquelle X est un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium,

- un agent chélatant organique et
- l'ion zinc,

le pH pouvant être amené à la valeur désirée à l'aide d'un acide minéral choisi dans le groupe comprenant les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, l'acide nitrique étant préféré en raison de son caractère oxydant qui favorise l'initiation de la réaction de conversion.

Le polyphosphate entrant dans la constitution de la solution conforme à l'invention peut être choisi notamment parmi le triméta-, le tétraméta- et l'hexaméta-phosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium ou HMPP étant préféré.

L'agent chélatant entrant dans la constitution de la solution conforme à l'invention peut être choisi parmi :

- l'EDTA (ou acide éthylène-diamine-tétracétique), le NTA (ou acide nitrilo-triacétique), le DTPA (ou acide diéthylène-triamine-pentacétique),
 - 5 - les acides polycarboxyliques, tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide glutamique, l'acide tartrique, l'acide aspartique, l'acide glutarique, l'acide malonique et leurs sels,
 - 10 - les acides polyhydroxycarboxyliques tels que l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique et leurs sels,
 - les acides polyhydroxypolycarboxyliques tels que l'acide glucarique ou l'acide galactarique et leurs sels.
 - 15
- L'acide glucoheptonique et tout particulièrement l'acide gluconique ou leurs sels sont préférés.
- L'ion zinc peut être amené de toute manière appropriée et notamment sous la forme de ses sels, tels
- 20 que le nitrate ou le sulfate ou de son oxyde.
- Les quantités de polyphosphate, d'agents chélatants et d'ion zinc présentes dans les solutions conformes à l'invention sont respectivement d'au moins 0,2 mmoles, 0,3 mmoles et 0,15 at.-g. par litre.
- 25
- Cependant, les meilleurs résultats sont obtenus quand le zinc est amené sous forme combinée avec l'agent chélatant, de préférence sous la forme du citrate, du tartrate, du glucoheptonate et, tout particulièrement, du gluconate.
- 30
- Une solution de conversion chimique particulièrement préférée comprend par conséquent :
- de l'hexamétaphosphate de sodium,
 - du gluconate de zinc et
 - un acide minéral choisi parmi les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, l'acide
 - 35 nitrique étant préféré en raison de son carac-

tère oxydant.

Les quantités de polyphosphate et de sels de zinc d'au moins l'un des susdits agents chélatants présentes dans les solutions conformes à l'invention sont respectivement d'au moins 0,2 mmoles et 0,3 mmoles par litre ; dans le cas du HMPP et du gluconate de zinc, ces quantités limites inférieures sont respectivement de 0,122 et 0,136 g/l.

Les limites supérieures des quantités de polyphosphate d'agent chélatant et de sel de zinc de l'agent chélatant entrant dans la constitution de la solution conforme à l'invention ne constituent pas des données critiques ; théoriquement, elles ne sont imposées que par les limites de solubilité ; dans la pratique toutefois, on choisit la quantité de polyphosphate suffisamment basse pour que les quantités de boues formées ne soient pas gênantes.

Compte tenu de ces considérations, la solution de conversion chimique conforme à l'invention comprend de 0,25 g/l à 150 g/l de la composition constituée du polyphosphate et du sel de zinc de l'agent chélatant ; de préférence, cette quantité est de 2 à 100 g/l et, plus préférentiellement encore, de 10 à 80 g/l.

Dans le cas de la susdite solution préférée, le rapport pondéral entre le gluconate de zinc et l'hexamétaphosphate de sodium est compris entre environ 10/1 et 1/7, de préférence entre environ 8/1 et 1/4 et, plus préférentiellement encore, entre environ 5/1 et 1/3.

Toujours dans le cas de la susdite solution préférée, la quantité de gluconate de zinc est de 10 à 60 g/l et la quantité d'hexamétaphosphate de 2 à 30 g/l.

Toujours dans le cas de la susdite solution préférée, le pH de la solution est initialement, c'est-à-dire avant la mise en oeuvre, amené à une valeur inférieure à 2, de préférence comprise entre environ 0,7 et 1,7.

Le procédé de conversion chimique conforme à l'invention est caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en oeuvre de la solution de conversion chimique conforme à l'invention par pulvérisation sur le substrat
5 métallique à traiter ou par immersion du substrat dans la solution, l'immersion étant préférée.

La mise en oeuvre de la solution de conversion conforme à l'invention, dans le cadre du procédé de conversion conforme à l'invention, se situe dans un ensemble
10 d'étapes de traitement comportant préférentiellement :

- une étape de dégraissage,
- une étape de rinçage,
- une étape acide de décapage et/ou d'activation
- 15 - une étape facultative de rinçage, notamment si le bain acide est constitué par une solution d'acide nitrique,
- l'étape de conversion proprement dite,
- une étape de rinçage, puis une étape facultative de séchage qui est fonction de la peinture destinée à être éventuellement appliquée
20 dans une phase ultérieure.

De la comparaison avec la succession d'étapes des procédés de conversion de l'art antérieur, il résulte
25 que le procédé conforme à l'invention peut être simplifié par notamment la suppression des étapes de passivation et de "graissage".

En effet, les objets traités par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention peuvent être stockés à
30 l'air libre, sans aucun traitement de protection (par exemple de graissage) préalable et ce sans qu'il apparaisse des phénomènes de dégradation de la couche.

La température de la solution est comprise entre environ 40 et 100°C, plus particulièrement supérieure à
35 60°C et préférentiellement comprise entre 65 et 98°C.

Le contact entre la solution et le substrat mé-

tallique est maintenu pendant un temps variant, dans la pratique, de 2 secondes à 60 minutes.

Quand c'est la solution de traitement préférée comprenant du gluconate de zinc et de l'hexamétaphosphate de sodium qui est mise en oeuvre sur un substrat métallique, on constate que la valeur du pH, initialement comprise entre environ 0,7 et 1,7, augmente en fonction du nombre d'objets traités ou encore de la surface traitée, en décrivant une courbe qui présente deux zones caractéristiques semblables à des paliers. Le plus généralement, la première desdites zones se situe dans un domaine de pH compris entre environ 1,9 et 2,6 et la deuxième se situe dans un domaine de pH compris entre environ 2,2 à 3,5, ceci dépendant notamment des surfaces traitées et des traitements préalables à l'étape de conversion proprement dite.

On constate que les objets qui sont traités lorsque la valeur du pH correspond à l'une des zones ou paliers, présentent des qualités particulièrement intéressantes.

On a constaté ainsi, par exemple, que des poids de couche exceptionnellement élevés pouvaient être atteints, et ce dans des conditions normales de traitement. A titre d'exemple, des poids de couche de l'ordre de 40 à 60 g/m² ont été obtenus par immersion de plaques d'acier dans une solution de conversion conforme à l'invention pendant une durée de 15 à 25 minutes et à une température de 90°C.

Néanmoins, on peut signaler que le poids de couche de conversion obtenue à une valeur de pH correspondant au premier palier (ou couches de "première zone") est inférieur à celui des couches obtenues à une valeur de pH correspondant au second palier (ou couches de "deuxième zone"). Les couches de "deuxième zone" ont une résistance à la corrosion exceptionnelle ; mais même les couches de "première zone" ont une résistance à la cor-

rosion nettement supérieure à celle que présentent les couches de conversion obtenues selon les procédés de phosphatation classiques.

Cette remarquable résistance à la corrosion, in-
5 connue jusqu'à ce jour, pourrait résulter d'une synergie entre le polyphosphate et l'agent chélatant, dont tout particulièrement l'acide gluconique. La Société Demande-
resse a pu constater qu'en présence de la solution de conversion selon l'invention, l'élévation de la concen-
10 tration en hexamétaphosphate de sodium entraînait une augmentation de l'épaisseur de la couche de conversion. Sans vouloir être lié par la théorie, on pense que, lors de la mise en oeuvre de la solution de conversion, il apparaît différents complexes dont la nature n'est pas
15 encore connue et qui permettent le dépôt très homogène de sels insolubles à la surface de métal.

Lorsque c'est la solution préférée qui est mise en oeuvre dans le cadre du procédé conforme à l'invention, on amène tout d'abord le pH de cette solution à
20 une valeur initiale d'environ 0,7 à 1,7 au moyen d'un des susdits acides minéraux puis, avant la mise en oeuvre proprement dite, on fait mûrir le bain notamment par mise en contact avec du fer métallique, de façon à amener le pH de la solution jusqu'à une valeur de traite-
25 ment correspondant à l'un ou l'autre des deux susdits paliers, c'est-à-dire comprise soit entre environ 1,9 et 2,6, soit entre environ 2,2 et 3,5.

Le choix entre l'un et l'autre de ces paliers est fait en fonction des critères de qualité recherchés
30 pour la couche de conversion.

Le pH peut être maintenu à ce palier si besoin est par addition de quantités suffisantes d'un des susdits acides minéraux.

Suivant un mode de réalisation préféré du procédé conforme à l'invention, on fait évoluer le pH de la
35 solution de conversion chimique depuis la valeur initia-

le comprise entre environ 0,7 et 1,7 jusqu'à une valeur correspondant au premier et/ou au second palier en ajoutant à la solution une quantité suffisante de limaille de fer, généralement de 0,5 à 4 g et, plus préférentiellement, de 0,75 à 3 g par litre de solution ; la solution ainsi "mûrie" est mise en oeuvre par immersion ou pulvérisation.

La présence dans la solution d'une quantité appropriée de limaille de fer, qui joue le rôle d'un accélérateur de conversion, se traduit par une augmentation considérable de la résistance des objets traités au test dit "au brouillard salin".

Le temps de contact entre le bain et l'objet métallique à traiter peut être ramené, d'une valeur couramment située entre 60 et 30 minutes en l'absence de limaille, à une valeur de 15 minutes et même de 5 minutes.

Cet effet accélérateur de la limaille de fer peut encore être accru par l'addition d'une quantité de PO_4H_3 faible et en tout cas très inférieure à la quantité de HMPP présente dans la solution.

Outre les constituants susdits, la solution de conversion selon l'invention peut avantageusement comprendre :

- des agents mouillants,
- des agents régénérateurs (composés aminés, acide borique et autres),
- des agents améliorant la conversion à la surface de corps creux tels que certaines pièces de carrosseries automobiles (composés de titane, tels que par exemple TiCl_4),
- des agents accélérateurs de conversion autres que le fer (tels que le manganèse, le nickel, le cuivre et autres) amenés sous forme de nitrates, nitrites, fluorures, chlorates, sulfures, molybdates ou leurs acides.

On souligne que, parmi les accélérateurs de conversion, le nitrate de manganèse est particulièrement préféré et permet d'améliorer de façon considérable la vitesse de cristallisation du dépôt.

5 L'efficacité du nitrate de manganèse est illustrée par le fait qu'un traitement à l'aide de la solution conforme à l'invention contenant du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ donne lieu à un foisonnement cristallin du dépôt, semblable à celui que l'on obtient en l'absence de nitrate de manganèse mais en présence de limaille de fer et après étuvage
10 à 135°C pendant 15 minutes. Cette constatation peut être faite par examen comparatif au microscope électronique à balayage.

La concentration préférée en manganèse est comprise entre 0,5 et 1,5 g/l et, plus préférentiellement,
15 entre 0,75 g/l et 1,25 g/l.

Outre l'effet accélérateur, la présence de manganèse concourt à améliorer la stabilisation du pH aux valeurs préférées, ce qui offre, contrairement aux procédés de phosphatation selon l'art antérieur, une reproductibilité des essais nettement plus grande.
20

Les qualités mécaniques exceptionnelles des couches de conversion obtenues par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention ont été mises en évidence par des essais mécaniques de pliage sur mandrin qui ont montré que la couche peut subir une déformation importante sans laisser apparaître la moindre trace de discontinuité par décollement, et ceci même pour des poids de couche élevés.
25

30 Outre leur excellente résistance aux milieux agressifs et notamment au brouillard salin, les couches de conversion obtenues par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention constituent une excellente base d'accrochage pour tous les revêtements organiques du type glycérophthalique, vinylique, époxyde, polyuréthane,
35 alkyde hydrodiluable, séché à l'air ou au four, ainsi

que pour tous les revêtements métalliques du type zinc, cadmium, étain et analogues.

Ces revêtements organiques ou métalliques peuvent être appliqués à la brosse, au trempé ou au pistolet pneumatique ou au pistolet sous haute pression sans air ou encore par voie électrostatique ou encore par électrodéposition par voie anodique ou par voie cathodique, sur les couches de conversion chimique obtenues au préalable.

De plus, aux concentrations et pour les rapports préférés indiqués plus haut, les bains obtenus à l'aide des solutions de conversion conformes à l'invention ne donnent pas lieu à la formation des quantités de boues rencontrées dans les bains de l'art antérieur, supprimant ainsi les problèmes de pollution et garantissant une excellente stabilité sans renouvellement, les bains de l'art antérieur nécessitant, quant à eux, des renouvellements fréquents.

Un autre avantage réside dans le fait que la solution de conversion préférée conforme à l'invention est essentiellement à base de produits biodégradables.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui sont relatifs à des modes de réalisation avantageux.

EXEMPLE 1

Comparaison entre les résultats obtenus, d'une part, avec une solution à base de gluconate de zinc et d'hexamétaphosphate de sodium et, d'autre part, avec des solutions à base respectivement de gluconate de zinc seul et d'hexamétaphosphate de sodium seul.

Pour ce faire, des éprouvettes métalliques d'acier E 24 - 1 (0,22 % de carbone - 0,075 % de phosphate - 0,062 % de soufre) de dimensions approximativement égales à 9,5 x 6,5 cm, ayant préalablement subi un décapage chimique à froid en milieu chlorhydrique 6 N, sont plongées pendant 60 minutes dans des bains d'un litre à base

de trois solutions de conversion maintenues à 95°C (solutions A, B, C).

La solution A contient 0,25 g/l de gluconate de zinc ou GZ dihydrate (la concentration est exprimée sans
5 tenir compte des deux molécules d'eau de cristallisation).

La solution B contient 0,25 g/l d'hexamétaphosphate de sodium ou HMPP.

La solution C est obtenue par mélange à volumes
10 égaux des solutions A et B.

Le pH de chacune des solutions A, B et C est ajusté à la valeur de 2, par addition de quelques ml d'acide nitrique.

L'efficacité du traitement de conversion est appréciée visuellement, les résultats étant présentés dans
15 le tableau I.

TABLEAU I

OBSERVATIONS VISUELLES dès la fin du traitement	
20 SOLUTION A	Apparition immédiate de quelques points de rouille. Pas de conversion de la surface métallique
SOLUTION B	Dépôt noirâtre, non adhérent, sur les plaques, qui s'oxydent rapidement
25 SOLUTION C	Aucun point de rouille Couche grisâtre uniforme - Début de conversion Il semble que la concentration du bain soit mal adaptée

30 Ces résultats montrent que, dans les conditions d'expérience, aucune conversion n'a lieu avec le gluconate de zinc seul ou l'hexamétaphosphate seul.

Par contre, il semble qu'un début de conversion uniforme de la surface métallique apparaisse par la mise
35 en oeuvre de la solution C, montrant ainsi une synergie entre les deux constituants.

Une nouvelle série d'essais a donc été effectuée avec des concentrations croissantes de la composition GZ + HMPP.

EXEMPLE 2

Influence de la concentration de la solution de conversion en sel de zinc de l'agent chélatant, d'une part, en polyphosphate, d'autre part.

On utilise toujours l'hexamétaphosphate de sodium ou HMPP et le gluconate de zinc ou GZ.

Pour les essais, comme dans l'exemple 1, les éprouvettes métalliques d'acier E 24 - 1 de dimensions approximativement égales à 9,5 x 6,5 cm, ayant préalablement subi un décapage chimique à froid en milieu chlorhydrique au 1/2 (6 N), sont plongées pendant 60 minutes dans un litre de solution de conversion, maintenue à 95°C.

Pour apprécier le degré de conversion chimique, les diverses éprouvettes ainsi traitées sont exposées à l'agressivité d'un brouillard salin, obtenu à l'aide d'un appareil d'essai au brouillard salin. Les conditions de ces essais étaient les suivantes :

- Température de l'enceinte : 35°C
- Solution à 4,5 % de NaCl : pH 7
- Surface du collecteur : 80 cm²
- Débit : 1,5 l/heure
- Air : 10,35 kg/m³

humidité de 85 à 90 % - pression = 0,9 bar.

Quatre solutions de conversion ont été testées :

- Solution D contenant 2,5 g/l de GZ et 2,5 g/l d'HMPP
- Solution E contenant 5 g/l de GZ et 5 g/l d'HMPP
- Solution F contenant 10 g/l de GZ et 10 g/l d'HMPP
- Solution G contenant 22,5 g/l de GZ et 22,5 g/l d'HMPP.

Les observations visuelles faites à l'issue du traitement montrent qu'une couche uniforme de teinte grisâtre est apparue sur l'ensemble des échantillons traités, et que l'intensité de la teinte grisâtre ainsi que son uniformité augmentent au fur et à mesure que la concentration des bains en GZ + HMPP s'élève.

Pour vérifier que l'intensité de la teinte est

en relation avec le degré de conversion, on a soumis les plaques traitées à l'essai du brouillard salin durant 24 heures.

5 Avant exposition, les bords des éprouvettes ont été protégés à l'aide d'un adhésif et une scarification en forme de V a été réalisée au bas des plaques.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.

10 TABLEAU II
ESSAIS AU BROUILLARD SALIN

		OBSERVATIONS VISUELLES	
		Au niveau de l'amorce	Au niveau de la surface non-scarifiée
15	Solution D	Enrouillement de toute la surface métallique (note 10 de l'échelle européenne d'enrouillement)	
	Solution E	idem	
20	Solution F	Enrouillement	Couleur rouille de la plaque, mais aucun point de rouille (pas de corrosion par piquûre)
25	Solution G	Enrouillement léger. Pas de développement de cloques le long de l'amorce	Aspect grisâtre, pratiquement inchangé par rapport aux plaques initiales

30 On constate à l'examen des résultats réunis au tableau II qu'une concentration de 45 g/l de la composition dans le bain de conversion permet d'obtenir une excellente protection.

35 La résistance à la corrosion des plaques traitées avec la solution G a ensuite été testée pour plusieurs temps d'exposition au brouillard salin, et a été comparée à celle obtenue avec des plaques traitées de façon conventionnelle, par phosphatation classique au fer et au zinc, disponibles dans le commerce.

Les résultats apparaissent au tableau III.

TABLEAU III

OBSERVATION VISUELLE DES EPROUVETTES METALLIQUES

Référence	Exposition (en heures)	Examen visuel	
		au niveau de l'amorce	de la surface non scarifiée
5 Plaques phosphatées au fer	9	Enrouillement total de la surface face métallique (note 10 de l'échelle européenne d'enrouillement)	
10 Plaques phosphatées au zinc	9	idem	
15 Plaques traitées avec la solution G	9	Pas de développement de rouille en dehors de l'amorce	Aspect grisâtre, pas d'altération de la surface
	24 48	Pas de développement de cloques ou de rouille à partir de l'amorce	Aspect gris rouille pas de cloques
	72 96	Enrouillement plus prononcé au niveau de l'amorce pas de cloques	Apparition d'une couche superficielle d'aspect rouillé, mais pas de piqûres

On peut constater que la protection obtenue par traitement des plaques métalliques avec la solution de conversion contenant 45 g/l de la composition hexaméta-phosphate de sodium - gluconate de zinc est bien supérieure à celle obtenue par phosphatation classique, au fer et au zinc. Ceci est d'autant plus remarquable que les plaques traitées conformément à l'invention n'ont pas été soumises à une passivation chromitante, contrairement aux plaques phosphatées selon l'art antérieur.

La concentration en gluconate de zinc dans la solution de conversion restant fixée à 22,5 g/l, la concentration en hexamétaphosphate de sodium a été établie à différentes valeurs, afin de mieux déterminer son influence sur la qualité de la conversion.

La méthode d'expérimentation utilisée a été la suivante :

On immerge successivement des plaques d'acier E 24 - 1, préalablement décapées chimiquement, dans le bain de conversion maintenu à 95°C, dont le pH initial est amené à une valeur de 1 par addition d'acide nitrique, et contenant 1 g/l de limaille de fer. Après un temps de traitement de 30 minutes, les plaques sont rincées puis séchées à l'air libre. L'épaisseur de la couche de conversion obtenue est alors mesurée à l'aide d'une jauge d'épaisseur du type DIAMETER SM commercialisée par la Société ERICHSEN. Puis, la résistance à la corrosion est déterminée comme précédemment, par mesure de la tenue au brouillard salin.

Corrélativement, le pH du bain de conversion est mesuré après le traitement de chacune des plaques. Pour ce faire, on utilise un pH-mètre du type 601 A / Digital IONALYSER, commercialisé par la Société ORION RESEARCH, muni d'une électrode haute température et étalonné sur 95°C.

Ceci permet de suivre la variation de l'épaisseur de la couche de conversion, la résistance au brouillard salin et l'évolution du pH en fonction du nombre de plaques traitées.

Trois bains de conversion ont été testés, contenant respectivement :

25	- Solution H :	GZ	22,5 g/l
		HMPP	5 g/l
	- Solution I :	GZ	22,5 g/l
		HMPP	10 g/l
30	- Solution J :	GZ	22,5 g/l
		HMPP	30 g/l.

Pour chacune des solutions H, I et J, on a représenté respectivement sur les graphiques des figures 1, 2 et 3 :

- l'évolution du pH (courbes C_1^H , C_1^I et C_1^J sur les figures 1, 2 et 3) en fonction du nombre n de plaques traitées,

- l'évolution de l'épaisseur, en μ , de la couche de conversion (courbes C_2^H , C_2^I et C_2^J sur les figures 1, 2 et 3) en fonction du nombre n de plaques traitées;

5 - l'évolution de la résistance, en heures h , au brouillard salin (courbes C_3^H , C_3^I et C_3^J sur les figures 1, 2 et 3) en fonction du nombre n de plaques traitées.

10 A l'examen des graphiques des figures 1, 2 et 3, on s'aperçoit que le pH évolue au fur et à mesure du nombre de plaques traitées et que, quelle que soit la concentration choisie en HMPP, la zone de pH la plus favorable, si l'on prend comme critère de choix la résistance au brouillard salin, semble se situer dans ces conditions entre 2,5 et 2,9.

15 C'est en effet dans cette zone (c'est la deuxième zone, la première se situant vers pH $2 \pm 0,1$) que l'on obtient l'épaisseur la plus forte de la couche de conversion ainsi que la meilleure résistance au brouillard salin (qui évoluent d'ailleurs corrélativement l'une par rapport à l'autre).

20 On constate une meilleure résistance au brouillard salin des couches correspondant à la deuxième zone de pH. Mais quelle que soit la zone considérée, l'épaisseur des couches et leur résistance au brouillard croissent en même temps que la concentration en HMPP.

25 Dans les meilleures conditions, on obtient, ainsi qu'il résulte des courbes, les résistances suivantes au brouillard salin :

30	- Solution H	80 heures
	- Solution I	150 heures
	- Solution J	310 heures.

Ces valeurs de la résistance à la corrosion peuvent être considérées comme remarquables et aucune phosphatation actuellement connue ne permet d'atteindre de
35 telles performances.

Mais l'augmentation de la concentration en HMPP,

si elle a un effet favorable sur l'épaisseur de la couche de conversion et sur la résistance au brouillard salin, est par contre gênante du point de vue de la formation de boues.

5 Ainsi, après épuisement de chacun des bains, si l'on procède à une filtration, on peut constater une absence de boues quasi totale lorsque la concentration en HMPP est de 5 g/l, une quantité de boues de 5 g/l (exprimée en matières sèches) pour une concentration de
10 10 g/l d'HMPP et une quantité de boues de 20 g/l (exprimée en matières sèches) pour une concentration en HMPP de 30 g/l.

Le meilleur compromis entre la résistance à la corrosion et la formation de boues semble donc être réa-
15 lisé dans ces conditions lorsque la concentration en hexamétaphosphate de sodium se situe entre 5 g/l et 10g/l.

EXEMPLE 3

Comparaison entre les résultats d'une conversion obtenue avec, d'une part, une solution à base de sulfate de zinc
20 et d'hexamétaphosphate de sodium et, d'autre part, avec une solution à base de gluconate de zinc et d'hexamétaphosphate de sodium.

La méthode expérimentale utilisée est identique à celle décrite à l'exemple 2 (influence de la concen-
25 tration de HMPP), à l'exception du temps de traitement qui est limité à 15 minutes.

La concentration des solutions de conversion est maintenue quelle que soit la composition.

Autrement dit, qu'il s'agisse de sulfate de zinc
30 ou de gluconate de zinc, les concentrations en cations zinc sont équivalentes.

La concentration en HMPP est inchangée quelle que soit la combinaison étudiée.

Les solutions testées sont donc :

- Solution N : Sulfate de zinc : 14,4 g/l (7 H₂O)
- HMPP : 5 g/l
- fer : 1 g/l
- Solution 0 : gluconate de zinc : 22,5 g/l
- 5 HMPP : 5 g/l
- fer : 1 g/l.

Les résultats sont repris dans les courbes des figures 4 et 5, à savoir comme à l'exemple 2, qui montrent :

- 10 - l'évolution du pH (courbes C₁^N, C₁⁰) en fonction du nombre n de plaques traitées,
- l'évolution de l'épaisseur, en μ , (courbes C₂^N et C₂⁰) en fonction de n et
- l'évolution de la résistance à la corrosion,
- 15 en heures h (courbes C₃^N et C₃⁰) en fonction de n.

On constate très nettement, à la suite de ces essais, que la meilleure composition est bien celle à base de gluconate de zinc puisque, si l'on se place dans les conditions optimales pour l'obtention d'une résistance à la corrosion satisfaisante, on a :

- 60 heures au brouillard salin avec la solution 0 et seulement
- 8 heures au brouillard salin avec la solution N.

25 D'autre part, on constate qu'il n'existe pas de paliers de pH bien prononcés dès lors que le bain de conversion ne contient pas de complexant.

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre l'utilisation d'acide citrique comme agent chélatant.

30 La méthode expérimentale utilisée est identique à celle décrite à l'exemple 3.

La solution testée a la composition suivante :

- Solution R : Acide citrique : 19,6 g/l
- Sulfate de zinc : 14,4 g/l (7 H₂O)
- 35 HMPP : 5 g/l
- Fer : 1 g/l.

Les résultats sont matérialisés par les courbes de la figure 6 ; ces courbes montrent :

- l'évolution du pH (courbe C_1^R) en fonction du nombre n de plaques traitées,
- 5 - l'évolution de l'épaisseur, exprimée en μ (courbe C_2^R) en fonction de n et
- l'évolution de la résistance à la corrosion en heures h (courbe C_3^R) en fonction de n .

La comparaison de ces résultats à ceux obtenus
10 avec la solution N de l'exemple 3 montre l'intérêt d'ajouter un agent complexant.

EXEMPLE 5

Cet exemple montre également l'intérêt qu'il y a à introduire l'ion zinc sous la forme du sel de l'agent
15 chélatant.

On compare les performances obtenues, d'une part, avec une solution à base de gluconate de sodium plus nitrate de zinc en mélange avec de l'hexamétaphosphate et, d'autre part, avec une solution à base de gluconate de zinc et d'hexamétaphosphate de sodium.
20

Les conditions expérimentales utilisées sont celles décrites à l'exemple 2 à propos de l'étude de l'influence de la concentration en HMPP. Les éprouvettes analysées sont celles traitées à une valeur de pH correspondant à la deuxième zone de pH.
25

Les concentrations en anions gluconate et en cations zinc sont équivalentes dans les deux bains étudiés.

La concentration de l'hexamétaphosphate est la même dans les deux cas.
30

La composition des deux solutions étudiées est la suivante :

35	- Solution P :	gluconate de sodium (G1Na)	: 22	g/l
		nitrate de zinc $Zn(NO_3)_6H_2O$: 14,5	g/l
		HMPP	: 5	g/l

- Solution H : gluconate de zinc : 22,5 g/l
 (exemple 2) HMPP : 5 g/l.

Dans le tableau IV, on a indiqué l'aspect des épreuves après traitement et leur résistance au brouillard salin exprimée en heures.

TABLEAU IV

Solutions	Aspect	Brouillard salin (résistance en heures)
Solution P	Dépôt laissant apparaître les traces d'usinage	20
Solution H	Aspect gris foncé uniforme	80

De l'examen de ces résultats, l'intérêt qu'il y a à utiliser l'ion zinc sous la forme du sel de l'agent chélatant apparaît clairement.

EXEMPLE 6

Cet exemple illustre l'avantage qu'il y a à utiliser l'ion polyphosphate à la place de l'ion phosphate apporté par le dihydrogénophosphate de sodium.

On compare les performances obtenues, d'une part, avec une composition à base de gluconate de zinc et de dihydrogénophosphate de sodium et, d'autre part, avec une composition à base de gluconate de zinc et d'HMPP dans la conversion chimique d'épreuves de 9,5 x 6,5 cm en acier E 24 - 1.

Le mode opératoire est celui décrit plus haut.

Le temps d'immersion est de 30 minutes.

Le pH du bain a successivement été amené directement à 2, 2,5 et 3 avec de l'acide nitrique et de la limaille de fer.

La concentration des deux solutions de conversion est de :

- 22,5 g/l de GZ
- 5 g/l d'HMPP ou de NaH_2PO_4 .

Les résultats du point de vue de l'épaisseur et de la résistance au brouillard salin sont réunis dans le tableau V dans lequel "B.S. (h)" désigne la résistance au brouillard salin exprimée en heures et "Ep (μ)" l'épaisseur de la couche de conversion exprimée en μ .

TABLEAU V

	pH 2		pH 2,5		pH 3	
	B.S.(h)	Ep (μ)	B.S.(h)	Ep (μ)	B.S.(h)	Ep (μ)
10 HMPP NaH ₂ PO ₄	50	4,5	80	5	45	2
	20	8,5	44	7	20	7,5

Les résultats obtenus avec HMPP sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec le dihydrogénophosphate de sodium du point de vue des tenues au brouillard salin et cela malgré des épaisseurs plus faibles pour les couches de conversion.

EXEMPLE 7

Avantage résultant de l'addition d'un agent accélérateur de la conversion, notamment du point de vue de la cristallinité du revêtement.

On ajoute 1 g/l soit de limaille de fer, soit de Mn sous forme de nitrate de Mn à un bain de conversion contenant 22,5 g/l de gluconate de zinc et 5 g/l d'hexamétaphosphate de sodium.

Les échantillons sont dégraissés à l'acétone puis au trichloréthylène et ensuite décapés dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 6 N pendant 5 minutes à 40°C.

Les traitements sont réalisés de la même manière qu'aux exemples précédents.

A l'examen au microscope électronique à balayage de deux jeux de trois échantillons traités respectivement dans les bains au fer et au manganèse, on constate que :

- dans le cas du bain au fer, le dépôt est plus ou moins cristallisé ; le dépôt améliore la topographie

mais ne masque pas totalement le support ;

- dans le cas du bain au manganèse, le dépôt est beaucoup plus cristallisé que dans le cas du bain précédent.

5 Donc, le nitrate de Mn, en tant qu'accélérateur, agit de façon plus sensible que la limaille de fer sur la cristallisation du dépôt.

 On note que, pour obtenir une cristallisation identique avec le fer, on doit étuver les plaques 15 minutes à 130°C.

EXEMPLE 8

 On montre que le traitement de conversion des éprouvettes métalliques par une solution à base de gluconate de zinc et d'hexamétaphosphate de sodium n'altère pas l'adhérence des peintures, comparativement aux traitements de surface classiques du type phosphatation au zinc ou au fer.

 La méthode utilisée consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher un plot de 3,14 cm² de surface, collé sur un revêtement filmogène déposé à la surface d'une éprouvette.

 Les mesures sont réalisées avec un dynamomètre du type Instron.

 Les revêtements filmogènes examinés sont des peintures de type industriel, appliquées en une seule couche avec un applicateur automatique de film.

 On choisit quatre jeux d'éprouvettes respectivement :

- simplement dégraissées,
- 30 - traitées avec la solution à base de GZ et de HMPP,
- traitées par une phosphatation classique au zinc,
- 35 - traitées par une phosphatation classique au fer.

 On applique à ces éprouvettes divers liants et,

après séchage, on procède au susdit test d'arrachage, ce qui donne la force F exprimée en kgf pour la surface de $3,14 \text{ cm}^2$.

On réunit les résultats dans le tableau VI ci-après, F étant la moyenne obtenue à partir de 5 mesures successives.

TABLEAU VI
MESURES D'ARRACHEMENT F en kgf pour $S = 3,14 \text{ cm}^2$

10	Nature des liants	Valeur de F dans le test d'arrachage sur éprouvettes comportant le revêtement filmoène appliqué après traitement de			
		dégraissage	avec GZ + HMPP	Phosphatation au zinc	au fer
15	glycérophthalique à base d'huile de lin	22	23	22	25.5
	vinyle	23	30	20	31
	acrylique	14	15,5	24	20
	polyuréthane	38	20	30,5	51
20	résine époxyde	37	52	37	32,5
	alkyde hydrosoluble	21	16	18	20

L'examen des résultats réunis au tableau VI montre :

25 - que la nature de la conversion chimique ne modifie pas l'adhérence des peintures du type glycérophthalique à base d'huile de lin, alkyde hydrosoluble, acrylique,

- qu'il y a une diminution de l'adhérence des
30 peintures du type polyuréthane sur les tôles traitées avec la composition GZ + HMPP, comparativement aux tôles phosphatées au fer ou au zinc, ou simplement dégraissées,

- qu'il y a un comportement identique des peintures
35 vinyliques sur les tôles traitées avec GZ + HMPP

et sur les tôles phosphatées au fer,

- qu'il y a une meilleure adhérence des peintures du type époxyde sur tôles traitées au GZ + HMPP, comparativement aux tôles phosphatées au fer ou au zinc.

REVENDEICATIONS

1. Solution acide pour la conversion chimique de substrats métalliques, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- 5 - un polyphosphate, soluble dans l'eau et de formule $(X PO_3)_n$ dans laquelle $n \geq 3$ et dans laquelle X est un métal alcalin, alcalino-terreux ou l'ammonium,
- un agent chélatant organique et
- 10 - l'ion zinc,

le pH pouvant être amené à la valeur désirée à l'aide d'un acide minéral choisi dans le groupe comprenant les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique.

2. Solution selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polyphosphate entrant dans sa constitution est choisi parmi le triméta-, le tétraméta- et l'hexamétaphosphate de sodium.

3. Solution selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que l'agent chélatant entrant dans sa constitution est choisi parmi :

- 20 - l'EDTA (ou acide éthylène-diamine-tétracétique), le NTA (ou acide nitrilo-triacétique), le DTPA (ou acide diéthylène-triamine-pentacétique),
- 25 - les acides polycarboxyliques, tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide glutamique, l'acide tartrique, l'acide aspartique, l'acide glutarique, l'acide malonique et leurs sels,
- 30 - les acides polyhydroxycarboxyliques tels que l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique et leurs sels,
- les acides polyhydroxypolycarboxyliques tels que l'acide glucarique ou l'acide galactarique et leurs sels.
- 35

4. Solution selon la revendication 1, caracté-

risée par le fait que le polyphosphate est l'hexamétaphosphate de sodium.

5 5. Solution selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent chélatant est choisi parmi les acides hydroxy-carboxyliques.

6. Solution selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le zinc est amené sous forme combinée avec l'agent chélatant.

10 7. Solution selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- de l'hexamétaphosphate de sodium,
- du gluconate de zinc et
- un acide minéral choisi parmi les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique.

15 8. Solution selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins 0,2 mmoles par litre de polyphosphate, 0,3 mmoles par litre d'agent chélatant et 0,15 at.-g. d'ion zinc.

20 9. Solution selon l'une des revendications 1 et 7, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 0,25 à 150 g/l, de préférence de 2 à 100 g/l et, plus préférentiellement encore, de 10 à 80 g/l de la composition constituée du polyphosphate et du sel de zinc de l'agent chélatant.

25 10. Solution selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le rapport pondéral entre le gluconate de zinc et l'hexamétaphosphate de sodium est compris entre environ 10/1 et 1/7, de préférence entre environ 8/1 et 1/4 et, plus préférentiellement encore, 30 entre environ 5/1 et 1/3.

11. Solution selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 10 à 60 g/l de gluconate de zinc et de 2 à 30 g/l d'hexamétaphosphate de sodium.

35 12. Procédé pour la conversion chimique de substrats métalliques, caractérisé par le fait qu'il com-

porte la mise en oeuvre par pulvérisation ou par immersion de la solution de conversion chimique selon l'une des revendications 1 à 11.

5 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre la solution selon la revendication 7 après avoir amené son pH initialement à une valeur comprise entre environ 0,7 et 1,7 puis fait évoluer ce pH par mise en contact avec du fer métallique jusqu'à une valeur de traitement choisie soit
10 entre environ 1,9 et 2,6, soit entre environ 2,2 et 3,5.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la mise en contact avec du fer métallique est réalisée par l'addition de limaille de fer en une quantité de 0,5 à 4 g, de préférence de 0,75 à 3g
15 par litre de solution.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé par le fait que la température de la solution telle que mise en oeuvre est de 40 à 100°C, de préférence supérieure à 60°C et, plus préférentiellement
20 encore, de 65 à 98°C.

16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé par le fait que le contact entre la solution et le substrat métallique est maintenu pendant 2 secondes à 60 minutes.

1/3

FIG.1.

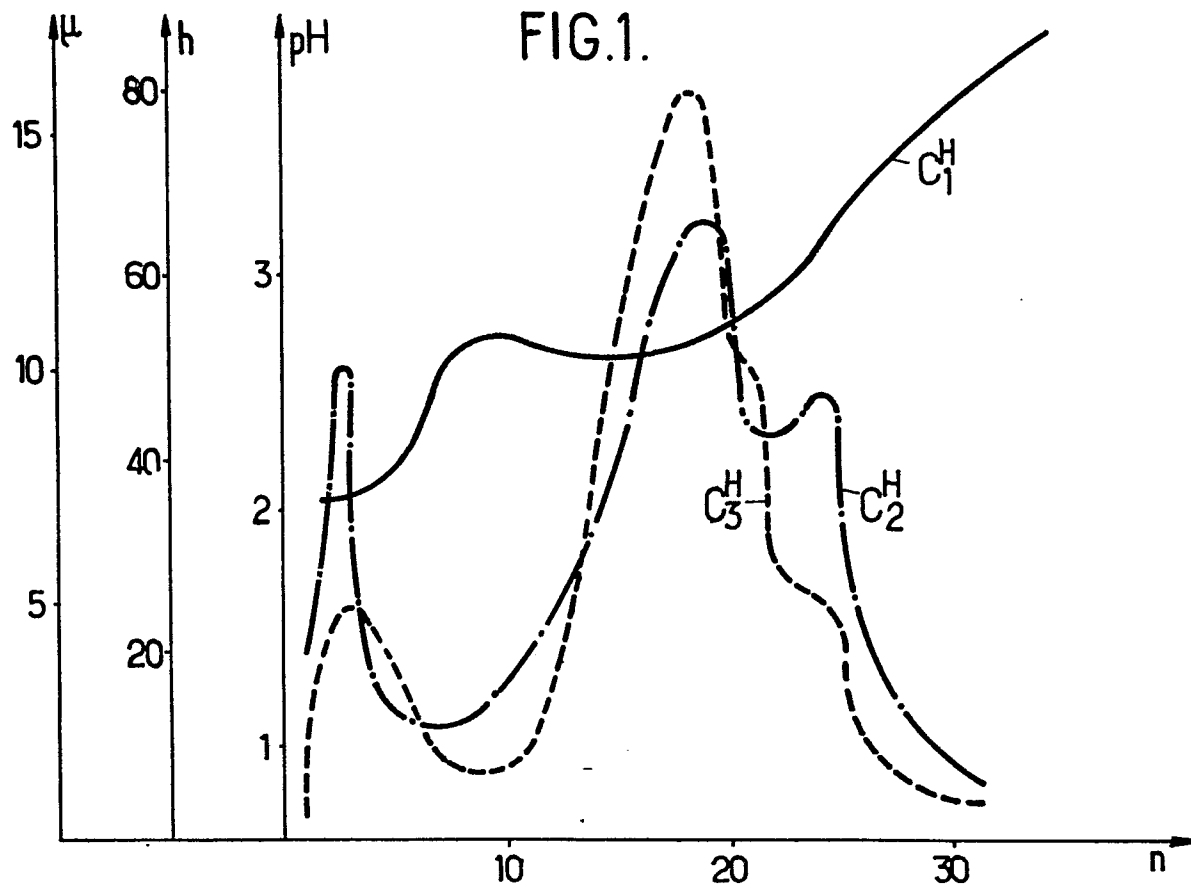
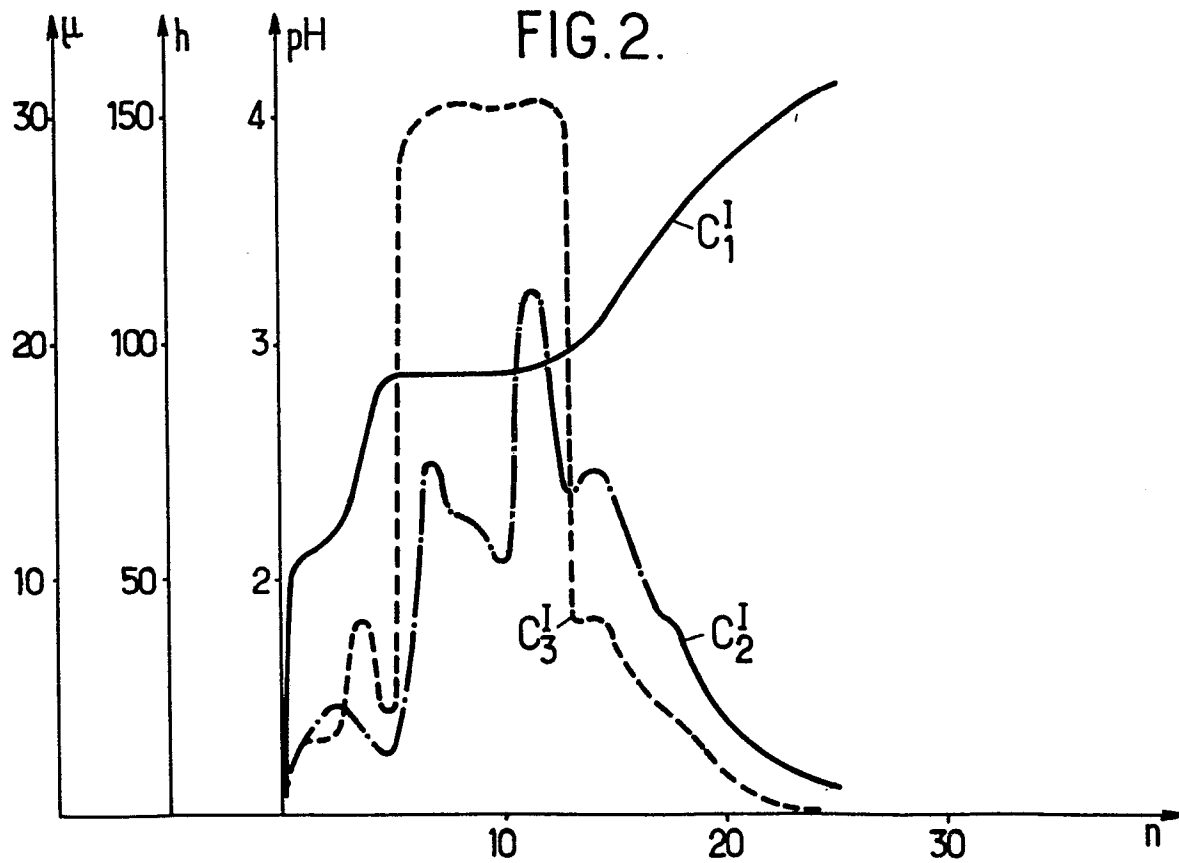


FIG.2.



2 / 3

FIG.3.

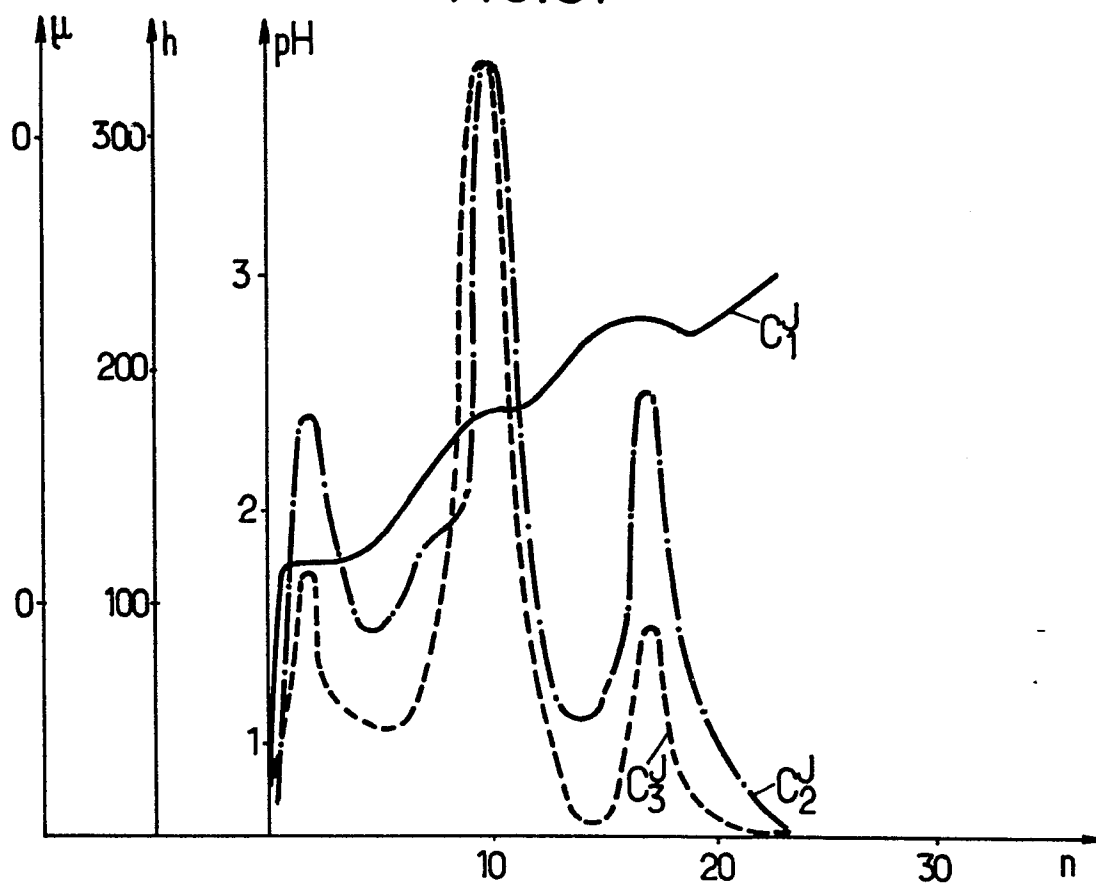
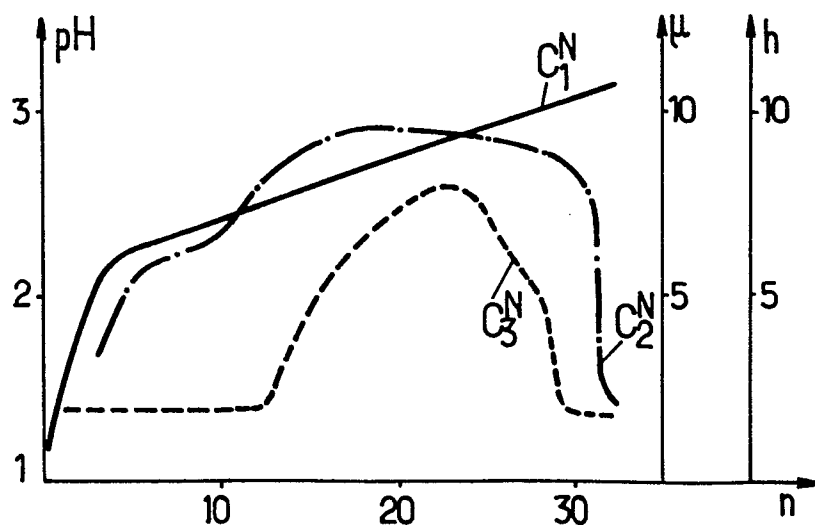


FIG.4.



3 / 3

FIG. 5.

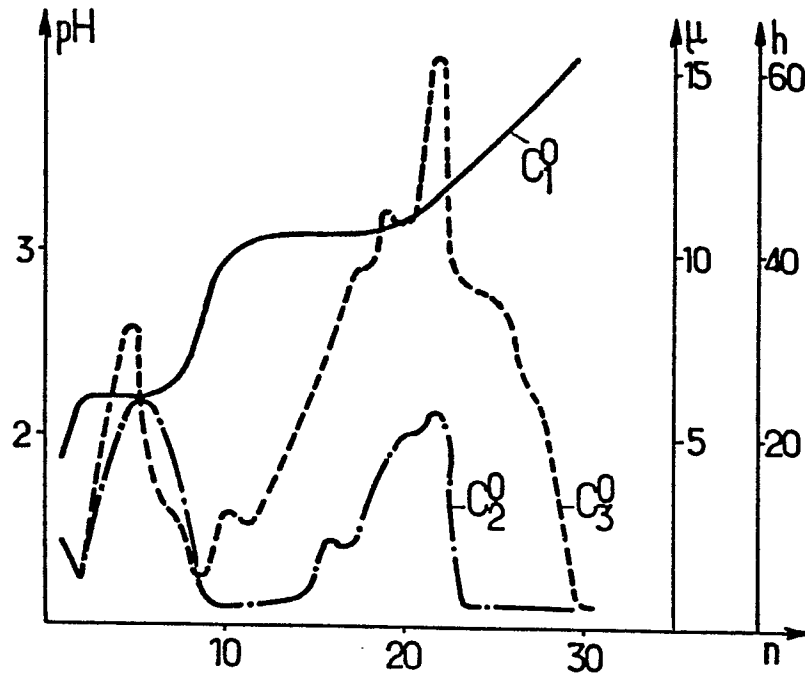
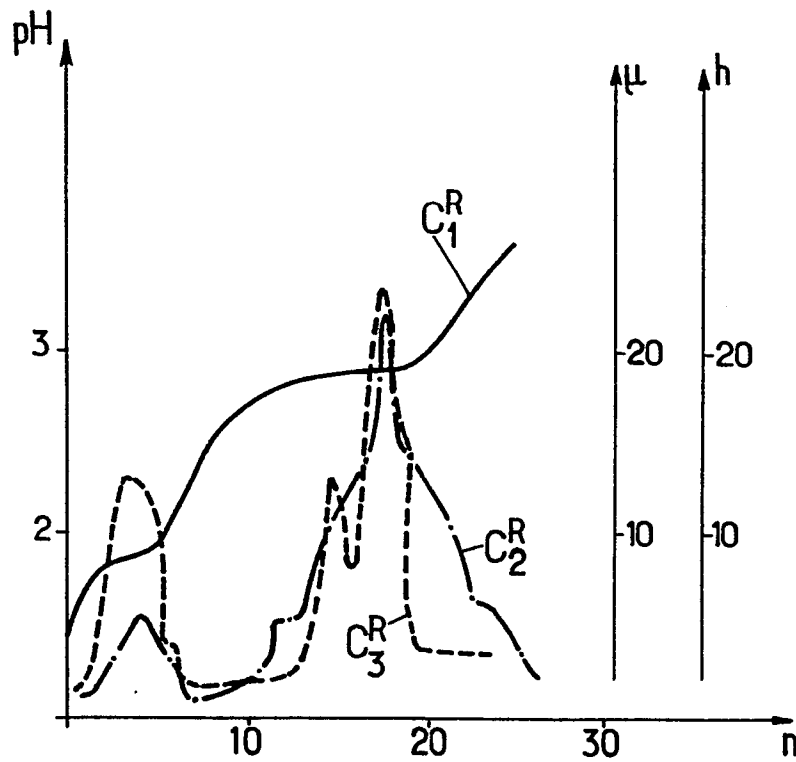


FIG. 6.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0102284

Numéro de la demande

EP 83 40 1608

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Y	FR-A-1 530 050 (J.T. LORANT) * Résumé, points I,1-4,14; page 5, exemple 6 *	1-5	C 23 F 7/08
Y	DE-C- 974 196 (METALLGESELLSCHAFT AG.) * Revendications; tableau; page 3, lignes 65-72 *	1,2,6	
A	FR-A-1 138 208 (THE WALTERISATION CY.)		
A	FR-A-1 243 081 (SOC. CONT. PARKER)		
A	FR-A-1 362 202 (SOC. CONT. PARKER)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	FR-A-1 045 929 (SOC. CONT. PARKER)		C 23 F 7/08 C 23 F 7/10
A	DE-C- 975 008 (AMERICAN CHEMICAL PAINT)		
A	GB-A- 825 485 (PYRENE CY.)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-11-1983	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	