

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **85402096.3**

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/80**

22 Date de dépôt: **30.10.85**

30 Priorité: **31.10.84 FR 8416725**

71 Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS, 28, Boulevard Camélinat, F-92233 Gennevilliers (FR)**

43 Date de publication de la demande: **07.05.86**
Bulletin 86/19

72 Inventeur: **Schapira, Joseph, 32, rue Miollis, F-75015 Paris (FR)**
Inventeur: **Ken, Victor, 1 bis avenue Centrale, F-92700 Colombes (FR)**
Inventeur: **Thery, Denis, 17, rue des Martinets, F-95170 Deuil La Barre (FR)**
Inventeur: **Jelodin, Stéphane, 6, rue de Diane, F-95100 Argenteuil (FR)**

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

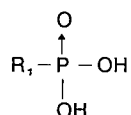
74 Mandataire: **Koch, Gustave et al, Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam, F-75009 Paris (FR)**

54 **Procédé perfectionné de phosphatation au zinc, bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre dans ce procédé et concentré correspondant.**

57 Procédé de phosphatation au zinc de substrats essentiellement à base de fer, de zinc ou de leurs alliages, comprenant successivement:

- 1) une ou plusieurs étapes de dégraissage alcalin,
- 2) une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau de ville courante,
- 3) une étape d'activation et d'affinage,
- 4) une étape de phosphatation au zinc proprement dite,
- 5) une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau,
- 6) de préférence, une étape de rinçage final passivant, notamment à l'aide de sels de chrome hexavalent ou de mélanges de chrome hexavalent et de chrome trivalent,

caractérisé par le fait que, pour la mise en oeuvre de l'étape d'activation et d'affinage, on a recours à un bain qui comporte, outre les constituants classiques dont notamment au moins un sel de Jernstedt en une proportion correspondant à environ 1 à 100 ppm de titane, une proportion de 10 à 700 ppm, de préférence de 50 à 200 ppm, au moins un acide alcane-phosphonique de formule:



(I)

ou d'au moins l'un des sels alcalins ou d'ammonium correspondant aux susdits acides alcane-phosphoniques, le pH du bain étant de 7 à 9,5, de préférence de 7,5 à 9.

Procédé perfectionné de phosphatation au zinc, bain
d'activation et d'affinage mis en oeuvre dans ce
procédé et concentré correspondant

5

L'invention a pour objet un procédé perfectionné de phosphatation au zinc du genre de ceux qui comprennent :

- 1) une ou plusieurs étapes de dégraissage alcalin,
- 10 2) une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau de ville courante,
- 3) une étape d'activation et d'affinage,
- 4) une étape de phosphatation au zinc proprement dite,
- 5) une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau,
- 15 6) de préférence, une étape de rinçage final passivant, notamment à l'aide de sels de chrome hexavalent ou de mélanges de chrome hexavalent et de chrome tri-valent

et qui sont applicables aux surfaces d'objets essentiellement à base de fer, de zinc ou de leurs alliages.

20 Elle vise également, et ce à titre de produits industriels nouveaux, le bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre dans le cadre de ce procédé et le concentré à partir duquel est obtenu ce bain.

25 On rappelle que les procédés du genre en question ont pour but de conférer à des surfaces, notamment d'acier, une bonne résistance à la corrosion, notamment après l'application de peintures dont l'adhérence se trouve favorisée.

30 Ces procédés de phosphatation au zinc conduisent à la formation sur les surfaces métalliques en question d'un revêtement cristallin ; ce revêtement cristallin doit être le plus fin et le plus dense possible pour conduire à la meilleure adhérence possible des couches de peinture ultérieures, notamment dans le cas des peintures du type électrophorétique.

35

Les étapes notamment d'activation et de phosphatation proprement dite sont effectuées à l'aide des bains appropriés soit par aspersion, soit par immersion, soit à la fois par aspersion et immersion.

5 Dans le cas des procédés du genre en question effectués totalement au jet, c'est-à-dire par aspersion, l'étape (3) peut être omise, les constituants activants étant alors introduits directement dans le bain utilisé pour l'étape de dégraissage alcalin.

10 Par contre, dans le cas des procédés du genre en question qui, de préférence, mettent en oeuvre une immersion totale ou des opérations aspersion/immersion, ce qui est envisagé ici, le maintien de l'étape (3) devient indispensable pour obtenir une phosphatation suffisamment
15 fine et dense.

Les bains destinés à la mise en oeuvre de l'étape de phosphatation au zinc peuvent comporter, outre le cation zinc, d'autres métaux comme le nickel, le manganèse, le calcium ou éventuellement le fer, comme largement décrit dans la littérature scientifique.

20 Les agents affineurs mis en oeuvre au moment de l'étape d'activation et d'affinage ou qui peuvent être mis en oeuvre au moment de l'étape de dégraissage alcalin dans le cas des procédés effectués totalement au jet sont constitués par des composés de titane, notamment des sels de
25 titane colloïdaux connus sous l'appellation de sels de Jernstedt ; ces sels sont décrits notamment dans le brevet US 2.456.947.

Un tel sel de Jernstedt peut être obtenu en mélangeant 95 parties de phosphate disodique avec 5 parties de
30 fluotitanate de potassium dans une quantité d'eau suffisante pour dissoudre les ingrédients. L'eau est ensuite chassée du mélange par évaporation à une température de 80 à 100°C.

35 D'autres sources de titane peuvent être utilisées pour la fabrication du sel de Jernstedt, comme par exemple

le sulfate de titane ou l'oxyde de titane.

On peut également ajouter des polyphosphates aux sels de Jernstedt, notamment en une proportion de 1 à 300 parties en poids de P_2O_7 .

5 Les sels de Jernstedt se trouvent couramment sur le marché et sont en particulier commercialisés par la Société Demanderesse sous la marque de fabrique "FIXODINE 5".

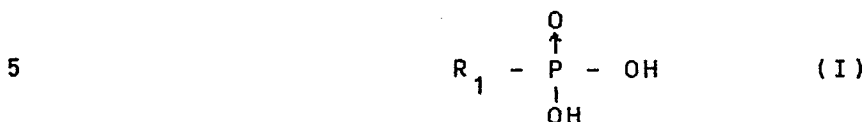
Etant donné la sensibilité des sels de Jernstedt à la dureté de l'eau utilisée pour monter le bain d'affinage, on a jusqu'à ce jour, dans les procédés du genre en question, utilisé soit de l'eau déminéralisée pour monter les bains d'activation, soit dans le cas d'utilisation d'eau industrielle fait fonctionner le bain par débordement avec apport de sels affineurs proportionnel aux quantités d'eau ajoutées.

15 Une telle façon de procéder est coûteuse en eau et en produit actif, notamment lorsque le procédé de phosphatation est appliqué au traitement d'objets de grande surface par immersion tels que rencontrés dans l'industrie automobile pour les carrosseries, les bains de traitement étant alors très volumineux et pouvant atteindre couramment des volumes de 100 à 200 m³.

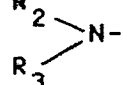
L'invention a pour but, surtout, de remédier à ces inconvénients et de faire en sorte que, dans les procédés de phosphatation du genre en question, l'étape d'activation et d'affinage puisse être mise en oeuvre avec de l'eau industrielle sans débordement et apport de sels affineurs proportionnel aux quantités d'eau ajoutées tout en fournissant un effet d'affinage et de stabilité comparable à celui obtenu avec de l'eau déminéralisée.

Or, la Société Demanderesse a trouvé que ce but pouvait être atteint par l'addition aux bains d'affinage et d'activation des procédés du genre en question d'une quantité efficace d'au moins un acide alcane phosphonique de formule (I) définie ci-dessous ou d'un sel correspondant.

La susdite formule I, à laquelle répond l'acide alcane-phosphonique mis en oeuvre conformément à l'invention, est comme suit :



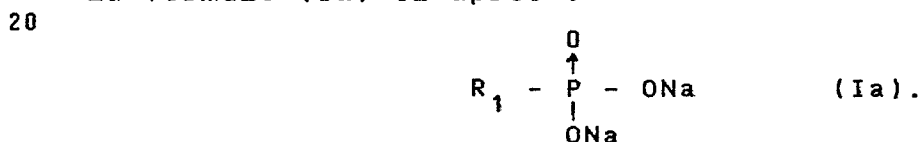
avec R_1 représentant un radical alcoyle ou un radical aryle éventuellement substitué par au moins l'un des substituants du groupe comprenant le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule R_2 dans laquelle R_2 et R_3 qui peuvent être iden-



tiques ou différents l'un de l'autre, représentent chacun un atome d'hydrogène ou ont la signification de R_1 .

Les sels de ces acides qui sont utilisables sont ceux obtenus par neutralisation partielle ou totale par des ions alcalins tels que Na^+ et K^+ ou par l'ion NH_4^+ .

A titre d'exemple d'un tel sel, on indique celui de la formule (Ia) ci-après :



Parmi les acides alcane-phosphoniques de formule (I), on préfère plus particulièrement ceux du groupe comprenant :

- l'acide hydroxyméthylphosphonique
- l'acide hydroxypropylphosphonique
- l'acide octylphosphonique
- l'acide éthyl- et l'acide butylphosphonique
- l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- l'acide amino-tri(méthylènegphosphonique)
- l'acide éthylène-diamine-tétra(méthylènegphosphonique) et
- l'acide 2-phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylique.

Il s'ensuit que le procédé conforme à l'invention est caractérisé par le fait que, pour l'étape d'activation

et d'affinage, on a recours à un bain qui comporte, outre les constituants classiques dont notamment au moins un sel de Jernstedt en une proportion correspondant à environ 1 à 100 ppm de titane, une proportion de 10 à 700 ppm, de pré-
5 férence de 50 à 200 ppm, d'au moins un acide alcane- phosphonique de formule (I) ou d'un de ses sels, le pH du bain étant de 7 à 9,5, de préférence de 7,5 à 9.

Ce bain est visé, par ailleurs, à titre de produit industriel nouveau.

10 Pour régler le pH à la valeur recherchée, on peut avoir recours à des proportions appropriées de tartrates, phosphates, polyphosphates et carbonates alcalins.

D'autres constituants du bain d'affinage mis en oeuvre conformément à l'invention peuvent être des pyro-
15 phosphates ou des citrates alcalins.

Des bains d'affinage dont la mise en oeuvre est particulièrement avantageuse sont ceux dont la composition est indiquée ci-après :

Bain A :

- 20 - 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 60 ppm du sel de sodium de l'acide aminotri-
(méthylène-phosphonique)
- eau q.s.

Bain B :

- 25 - 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 200 ppm du sel de sodium de l'acide phosphonique
- eau q.s.

Bain C :

- 30 - 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 50 ppm d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphospho-
nique,
- eau q.s.

Pour préparer ces bains, on introduit successive-
ment dans la quantité d'eau appropriée le sel de Jernstedt
35 et l'acide phosphonique.

Plus généralement et notamment dans la pratique, on

prépare ces bains à partir de concentrés contenant l'acide de formule (I) ou son sel et le sel de Jernstedt en des proportions telles que son mélange avec une quantité appropriée d'eau fournit le bain d'activation et d'affinage
5 mise en oeuvre conformément à l'invention.

Avantageusement, le concentré en question se présente sous forme de deux récipients séparés contenant respectivement, d'une part, le sel de Jernstedt et, d'autre part, une solution aqueuse de l'acide phosphonique de formule (I) ou de son sel, ces deux récipients pouvant être
10 réunis de préférence sous la forme de ce qu'on appelle généralement un "kit" de traitement ; ce concentré peut également se présenter sous forme d'une poudre comprenant :

- de 1 à 5 % en poids de titane exprimé en titane
15 (IV) sous forme de phosphate de titane
- de 2,5 à 10 % en poids d'acide phosphonique de formule (I)
- de 89 à 92,5 % en poids de phosphate de sodium et de potassium.

20 Un exemple avantageux dudit concentré conforme à l'invention est celui de formule :

- titane exprimé en titane (IV) sous forme de phosphate de titane 2 % en poids
- phosphate trisodique 93 % en poids
- 25 - acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique 5 % en poids.

L'étape d'activation et d'affinage conforme à l'invention est effectuée à une température de 20 à 50°C.

La stabilité du bain mis en oeuvre est suffisante pour qu'il puisse fonctionner en régime normal sans régénération, c'est-à-dire sans apport de quantités supplémentaires de concentré autres que les quantités normales à apporter par consommation du produit, pendant environ 5 à
30 15 jours.

Les autres étapes du procédé de phosphatation au zinc conforme à l'invention, sont effectuées de manière conventionnelle.
35

On en trouve la description détaillée notamment dans la demande de brevet français N° 80 03185.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples décrits ci-après et dont les deux premiers sont des exemples comparatifs faisant ressortir les avantages inhérents à l'invention par rapport à l'état antérieur de la technique.

Dans ces exemples, seule l'étape d'activation et d'affinage est décrite, les autres étapes étant toujours les mêmes, la succession d'étapes étant la suivante :

- étape de dégraissage alcalin par immersion dans un bain aqueux comportant une composition à base de sels alcalins, à savoir celle commercialisée par la Société Demanderesse sous la marque de fabrique "RIDOLINE 1501" à 1,5 % en poids/volume ainsi qu'une composition tensio-active, à savoir celle commercialisée par la Société Demanderesse sous la marque de fabrique "RIDOSOL 502 R" à 0,15 % en volume, la température étant de 60°C et la durée de 5 minutes ;

- étape de rinçage à l'eau de ville courante à température ambiante ;

- étape d'affinage conforme à l'invention par immersion pendant 1 minute à la température ambiante ;

- étape de phosphatation au zinc à l'aide d'un bain aqueux comportant une composition à base de phosphates acides de zinc, à savoir celle commercialisée par la Société Demanderesse sous la marque de fabrique "GRANODINE 908", en procédant par immersion, pendant 3 minutes, à 55°C ;

- une étape de rinçage à l'eau de ville courante,
- une étape de séchage pendant 5 minutes sous courant d'air chaud à 80°C.

On s'attache à étudier dans ces exemples l'influence de différents bains d'activation sur la morphologie des cristaux de phosphate de zinc déposés dans l'étape de phosphatation.

Cette morphologie est examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à un grossissement de 1500.

On pratique deux examens dont le premier est effectué après traitement dans un bain neuf, 10 minutes après son montage, et dont le deuxième est effectué après traitement dans le même bain, 6 jours après le montage de celui-ci.

EXEMPLE 1 (Comparatif)

Le bain d'activation comprend 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5) en eau déminéralisée correspondant à 10 ppm de titane.

Les autres constituants sont des phosphates de sodium.

Le pH est de 7.

15 EXEMPLE 2 (Comparatif)

Même composition et même pH que dans l'exemple 1 mais l'eau est constituée par de l'eau du robinet.

Le pH est de 7,9.

EXEMPLE 3

20 Le bain d'activation comprend, dans de l'eau du robinet :

- 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 50 ppm d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique,

25 le pH résultant étant de 7,8.

EXEMPLE 4

Le bain est identique à celui de l'exemple 3, à la différence près que l'acide phosphonique est présent à raison de 100 ppm.

30 EXEMPLE 5

Le bain est identique à celui de l'exemple 4, mais le pH est amené à 9 avec du phosphate trisodique.

EXEMPLE 6

35 Le bain d'activation comprend, dans de l'eau du robinet :

- 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)

- 60 ppm du sel de sodium de l'acide aminotri(méthylène-phosphonique),

le pH étant de 8.

EXEMPLE 7

- 5 Le bain est identique à celui de l'exemple 6 à la différence près que le sel de sodium de l'acide phosphonique est présent à raison de 200 ppm.

EXEMPLE 8

- 10 Le bain est identique à celui de l'exemple 7, à la différence près que l'acide phosphonique est présent à raison de 100 ppm et le pH est alors de 7.

EXEMPLE 9

Le bain d'activation comprend, dans de l'eau du robinet :

- 15 - 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
 - 600 ppm d'acide 2-phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylique,

le pH étant réglé à 9 avec du phosphate trisodique.

- 20 Dans tous les exemples, on traite deux éprouvettes en acier qualité automobile d'une dimension de 25 x 20 cm.

Les éprouvettes ainsi traitées sont examinées au microscope électronique, comme indiqué précédemment.

Suivant la grosseur relative des cristaux, on attribue une note de 1 à 5, à savoir :

- 25 1 : note correspondant à la finesse maximum (cristaux très fins)
 2 : note correspondant à des cristaux fins
 3 : note correspondant à des cristaux moyens
 4 : note correspondant à des cristaux grossiers
30 5 : note correspondant à des cristaux très grossiers.

On a réuni dans le tableau suivant les résultats trouvés.

Exemple No.	<u>Premier examen</u> 10 minutes après montage du bain	<u>Deuxième examen</u> après 6 jours de durée de vie du bain
5 1 (comparatif)	Cristaux note 1 très denses	Cristaux note 2 denses
2 (comparatif)	Cristaux note 4 denses	Cristaux note 5 parsemés
10 3 à 5	Cristaux note 1 très denses	Cristaux note 1 très denses
6	Cristaux note 2 très denses	Cristaux note 3 denses
7	Cristaux note 1 très denses	Cristaux note 3 denses
15 8	Cristaux note 2 denses	Cristaux note 3 denses
9	Cristaux note 1 très denses	Cristaux note 1 très denses

De l'ensemble de ces résultats, on déduit :

- que les acides phosphoniques mis en oeuvre selon l'invention ou leurs sels améliorent notablement la densité et la finesse des cristaux,
- que les résultats obtenus sont supérieurs ou équivalents aux résultats obtenus avec un montage en eau déminéralisée.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

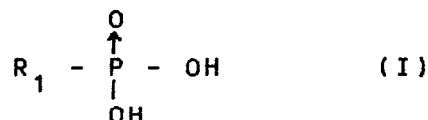
REVENDICATIONS

1. Procédé de phosphatation au zinc de substrats essentiellement à base de fer, de zinc ou de leurs alliages, comprenant successivement :

- 5 1) une ou plusieurs étapes de dégraissage alcalin,
- 2) une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau de ville courante,
- 3) une étape d'activation et d'affinage,
- 4) une étape de phosphatation au zinc proprement dite,
- 10 5) une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau,
- 6) de préférence, une étape de rinçage final passivant, notamment à l'aide de sels de chrome hexavalent ou de mélanges de chrome hexavalent et de chrome tri-
- valent

15 caractérisé par le fait que, pour la mise en oeuvre de l'étape d'activation et d'affinage, on a recours à un bain qui comporte, outre les constituants classiques dont notamment au moins un sel de Jernstedt en une proportion correspondant à environ 1 à 100 ppm de titane, une propor-

20 tion de 10 à 700 ppm, de préférence de 50 à 200 ppm, d'au moins un acide alcane-phosphonique de formule :



25 dans laquelle R_1 représente un radical alcoyle ou un radical aryle éventuellement substitué par au moins l'un des substituants du groupe comprenant le radical hydroxyle, d'autres groupements phosphoniques et les groupements amino de formule R_2 dans laquelle R_2 et R_3 qui peuvent



être identiques ou différents l'un de l'autre, représentant chacun un atome d'hydrogène ou ayant la signification de R_1 ,

ou d'au moins l'un des sels alcalins ou d'ammonium correspondant aux susdits acides alcane-phosphoniques, le pH du bain étant de 7 à 9,5, de préférence de 7,5 à 9.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'acide alcane-phosphonique comporté par le bain d'activation et d'affinage est choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide hydroxyméthylphosphonique
- l'acide hydroxypropylphosphonique
- l'acide octylphosphonique
- l'acide éthyl- et l'acide butylphosphonique
- 10 - l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- l'acide amino-tri(méthylènegphosphonique)
- l'acide éthylène-diamine-tétra(méthylènegphosphonique) et
- l'acide 2-phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylique.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre présente la composition suivante :

- 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 60 ppm du sel de sodium de l'acide aminotri-
20 (méthylène-phosphonique)
- eau q.s.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait le bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre présente la composition suivante :

- 25 - 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 200 ppm du sel de sodium de l'acide phosphonique
- eau q.s.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait le bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre présente la composition suivante :

- 30 - 2 g/l de sel de Jernstedt (FIXODINE 5)
- 50 ppm d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-disphosphonique,
- eau q.s.

35 6. Bain tel que mis en oeuvre dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 5.

7. Concentré pour la préparation du bain d'activation et d'affinage selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il comporte les constituants dudit bain en des proportions telles que ce bain est obtenu par mélange
5 du concentré avec une proportion appropriée d'eau.

8. Concentré selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme d'une poudre comprenant :

- de 1 à 5 % en poids de titane exprimé en titane(IV)
10 sous forme de phosphate de titane,
- de 2,5 à 10 % en poids d'acide phosphonique,
- de 89 à 92,5 % en poids de phosphate de sodium et de potassium.

9. Concentré selon la revendication 7, caractérisé
15 par le fait qu'il présente la constitution suivante :

- titane exprimé en titane (IV) sous forme de phosphate de titane 2 % en poids
- phosphate trisodique 93 % en poids
- acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique 5 % en poids.

20 10. Concentré selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme de deux récipients séparés réunis dans ce qu'on appelle un "kit" de traitement et contenant respectivement, d'une part, le sel de Jernstedt et, d'autre part, une solution aqueuse de
25 l'acide phosphonique de formule (I) ou de son sel.

30

35



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0180523

Numéro de la demande

EP 85 40 2096

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. 4)
Y	US-A-3 864 139 (F.P. HELLER) * Revendications; colonne 2, lignes 13-54; colonne 6, lignes 56-68 *	1-3, 7, 8	C 23 C 22/80
Y	DE-A-3 217 145 (G. COLLARDIN) * Revendications 1,3 et 6; page 10, lignes 5-16; page 11, ligne 27 - page 12, ligne 12 *	1-3, 7, 8	
A	EP-A-0 031 103 (G. COLLARDIN) * Revendications 1,2 et 6; page 6, ligne 15 - page 7, ligne 11; exemple 4, page 11; page 10, lignes 8-14 *	1-3	
A	EP-A-0 091 627 (G. COLLARDIN) * Revendications 1,2 et 4; page 6, lignes 19-29; page 8, lignes 4-13 *	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 23 C 22/00 C 23 G 1/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-02-1986	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	