

①②

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

②① Numéro de dépôt: **86200920.6**

⑤① Int. Cl.4: **C23F 3/06**

②② Date de dépôt: **27.05.86**

③③ Priorité: **03.06.85 FR 8508440**

④③ Date de publication de la demande:  
**30.12.86 Bulletin 86/52**

⑧④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE**

⑦① Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles(BE)**

⑦② Inventeur: **Tytgat, Daniel**  
**Avenue de Janvier, 23**  
**B-1200 Bruxelles(BE)**  
Inventeur: **Lefevre, Pierre**  
**Rue J.B. Serkeyn, 63**  
**B-1090 Bruxelles(BE)**

⑤④ **Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable.**

⑤⑦ Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique, des ions complexes ferri-cyanure et un additif capable de décomposer l'acide nitreux.

Les bains sont notamment utilisables pour le polissage chimique d'échangeurs de chaleur à très grande surface d'échange.

**EP 0 206 386 A1**

## Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable

La présente invention a pour objet la composition de bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable.

Le polissage chimique des surfaces métalliques constitue une technique bien connue - (Polissage électrolytique et chimique des métaux - W.J. Mc G. TEGART -Dunod -1960 -p. 122 et suivantes); elle consiste à traiter les surfaces métalliques à polir avec des bains d'acides minéraux. Pour le polissage chimique des aciers inoxydables austénitiques, on utilise généralement des bains comprenant un mélange, en solution aqueuse, d'acides chlorhydrique, phosphorique et nitrique (brevet US-A-2662814). Pour améliorer la qualité du polissage, il est habituel d'incorporer à ces bains des additifs adéquats tels que des agents tensio-actifs, des régulateurs de viscosité et des agents de brillantage. Ainsi, dans le brevet US-A-3 709 824, on fournit une composition d'un bain pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, un régulateur de viscosité choisi parmi les polymères hydrosolubles, un surfactant et de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage. Ce bain de polissage connu s'est révélé très efficace. Il présente toutefois l'inconvénient de contenir plusieurs additifs organiques, qui en grèvent le coût, compliquent sa mise en oeuvre et constituent une source de pollution lors du rejet du bain usé.

Ces bains de polissage connus présentent la particularité d'attaquer le métal à très grande vitesse. Un traitement de polissage d'une surface en acier inoxydable avec de tels bains ne peut généralement pas excéder quelques minutes, sous peine d'engendrer des corrosions locales. Cette grande vitesse d'action des bains de polissage connus est un inconvénient, car elle les rend inutilisables pour certaines applications, notamment pour le polissage de la face interne des parois de cuves de grandes dimensions, telles que des chaudières, des autoclaves ou des cristalliseurs. Le temps nécessaire pour le remplissage et la vidange de telles cuves étant en général largement supérieur à la durée du traitement de polissage chimique optimum, il devient en effet impossible d'obtenir un poli uniforme de la paroi, certaines zones de celle-ci étant insuffisamment polies, d'autres étant profondément corrodées. La grande vitesse d'action des bains de polissage chimique connus rend par ailleurs le contrôle du polissage difficile. Ces bains connus sont en outre inopérants pour le polissage de surfaces au contact desquelles le renouvellement du bain est difficile, car il en résulte des

modifications brutales des compositions locales du bain. Ils ne sont pas adaptés au polissage d'installations, dans lesquelles l'aire de la surface à polir est très élevée par rapport à l'espace disponible pour le bain, par exemple des échangeurs de chaleur à très grande surface d'échange.

Dans le document FR-A-2463820, on divulgue des bains de polissage chimique comprenant un mélange d'acides chlorhydrique, nitrique et phosphorique et une thiourée. On y enseigne que la thiourée a pour fonction d'accélérer la vitesse du polissage chimique.

La présente invention a pour but de porter remède aux inconvénients précités des bains de polissage connus, en fournissant des compositions de bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable austénitique, notamment en acier allié au chrome et au nickel, qui évitent la mise en oeuvre de multiples additifs et réalisent des polis d'excellente qualité, spécialement dans le cas où l'aire de la surface à polir est très élevée par rapport à l'espace disponible pour le bain.

L'invention concerne dès lors des bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique; selon l'invention, les bains comprennent dans la solution aqueuse, des ions complexes ferricyanure et un additif capable de décomposer l'acide nitreux.

Dans les bains selon l'invention, les ions complexes ferricyanure sont des cyanures complexes de formule générale  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ , appelés également hexacyanoferrates (III) (Encyclopedia of Chemical Technology -Kirk Othmer -John Wiley & Sons, Inc. -1967 -Vol. 12 -pages 25, 26, 31, 32). Ils peuvent être présents dans la solution aqueuse à l'état de tous composés dissous tels que, par exemple, l'acide hexacyanoferrique (III), le ferricyanure d'ammonium et les ferricyanures des métaux alcalins et alcalinoterreux. Des composés préférés sont les ferricyanures des métaux alcalins, le ferricyanure de potassium étant spécialement conseillé.

L'additif capable de décomposer l'acide nitreux a pour fonction de décomposer une partie au moins de l'acide nitreux qui se forme pendant le polissage d'une surface en acier, l'acide nitreux étant la conséquence d'une oxydation d'ions ferreux libérés dans le bain au cours du polissage. En principe, l'additif peut être choisi parmi toutes les substances organiques et inorganiques qui sont capables de décomposer l'acide nitreux en milieu aqueux; il convient de le choisir parmi les substances qui n'attaquent pas l'acier à polir et pour lesquelles les produits de la réaction avec l'acide

nitreux n'attaquent pas l'acier à polir. On donne la préférence aux substances qui sont solubles dans la solution aqueuse contenant le mélange d'acides. L'acide sulfamique, l'hydroxylamine, l'hydrazine, le peroxyde d'hydrogène, l'acétone, l'urée et les amines primaires, secondaires et tertiaires sont des exemples de substances utilisables pour l'additif des bains selon l'invention. Les composés azotés constituent une classe de substances spécialement avantageuses pour l'additif des bains selon l'invention; des exemples de composés azotés sont l'urée et ses dérivés, notamment la thiourée et les uréines.

L'urée est un composé azoté préféré, conformément à l'invention.

Dans les bains de polissage chimique selon l'invention, les teneurs respectives en acide phosphorique, en acide chlorhydrique, en acide nitrique et, en ions complexes ferricyanure sont choisies en fonction de la nature du métal traité, de la température de travail et de la durée souhaitée pour le traitement de polissage. La teneur en additif capable de décomposer l'acide nitreux dépend de divers paramètres, tels que la nature dudit additif, les teneurs respectives en acide chlorhydrique, en acide phosphorique, en acide nitrique et en ions complexes ferricyanure, le volume du bain mis en oeuvre, la configuration de la surface métallique à polir et la nature du métal. On a trouvé que, toutes autres choses restant égales, la teneur optimum en additif dans les bains de polissage selon l'invention est proportionnelle à la profondeur d'attaque du bain dans le métal et au rapport entre l'aire de la surface métallique à polir et le volume du bain mis en oeuvre.

D'une manière générale, des bains conformes à l'invention qui conviennent bien pour réaliser le polissage chimique de surfaces en aciers austénitiques inoxydables tels que, par exemple, ceux alliés au chrome et/ou au nickel, en un temps compris entre 2 et 24 heures sont ceux contenant

-entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 8, moles d'acide chlorhydrique par litre,

-entre 0,01 et 2,5, de préférence entre 0,05 et 1,5 mole d'acide phosphorique par litre,

-entre 0,001 et 1,5, de préférence 0,005 et 1, mole d'acide nitrique par litre,

-entre  $0,3 \times 10^{-6}$  et  $0,3 \times 10^{-2}$ , de préférence entre  $0,3 \times 10^{-5}$  et  $0,3 \times 10^{-3}$  ion-gramme de ferricyanure par litre, et

-une quantité d'additif (exprimée en mole par litre du bain) définie par la relation  $k \cdot \frac{S}{V} \cdot \Delta e$

où : S désigne l'aire (exprimée en  $m^2$ ) de la surface métallique à polir;

V désigne le volume (exprimé en  $m^3$ ) du bain mis en oeuvre;

e désigne la profondeur moyenne (exprimée en microns) d'attaque de la surface métallique à polir par le bain;

k est un facteur de proportionnalité (exprimé en

$$\frac{\text{mole} \cdot m}{1 \cdot \mu m}$$

40

) compris entre  $10^{-8}$  et  $10^{-2}$ , de préférence entre  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$ .

Des bains spécialement recommandés sont ceux dans lesquels la molarité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 1 et 7, de préférence 2 et 6. Les molarités comprises entre 2,5 et 5 sont les plus avantageuses dans la majorité des applications. Des bains préférés sont ceux dans lesquels la solution aqueuse comprend :

-de l'acide chlorhydrique à raison de 2,5 à 5 moles par litre,

-de l'acide phosphorique à raison de 0,1 à 1 mole par litre,

-de l'acide nitrique à raison de 0,01 à 0,5 mole par litre, et

-du ferricyanure de potassium, à raison de  $0,1 \times 10^{-4}$  à  $0,2 \times 10^{-3}$  molécule-gramme par litre, et

-de l'urée, à titre d'additif capable de décomposer l'acide nitreux, en une quantité, exprimée en moles par litre, définie par la relation précitée dans laquelle k est compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$ .

Les bains selon l'invention peuvent éventuellement contenir des additifs habituellement présents dans les bains connus pour le polissage chimique des métaux, tels que, par exemple, des agents tensioactifs, des inhibiteurs de corrosion, des régulateurs de viscosités et des agents de brillantage. Le cas échéant on préfère que les

bains contiennent ces additifs en des quantités relatives, par rapport au cyanure complexe, qui n'excèdent pas respectivement :

-1:3 pondéral, dans le cas d'agents tensioactifs de la classe des chlorures d'alkylpyridinium;

-1:1 pondéral, dans le cas d'agents tensioactifs de la classe des alkylphénols;

-1:1 molaire, dans le cas d'épaississants choisis parmi les éthers de cellulose.

Des bains préférés sont ceux qui sont essentiellement exempts de chlorure d'alkylpyridinium, d'alkylphénol et d'éther de cellulose.

Un grand avantage des bains de polissage selon l'invention réside dans leur aptitude, après adaptation des concentrations respectives en leurs constituants, à réaliser des polissages à vitesse d'action modérée, pouvant être répartis sur plusieurs heures, de façon à permettre le polissage uniforme de surfaces de grandes dimensions ou de surfaces difficilement accessibles. Ils sont spécialement bien adaptés au polissage de surfaces métalliques dont l'aire est très grande, comparée à l'espace disponible pour le bain. A titre d'exemple, ils trouvent une application intéressante pour le polissage de surfaces métalliques dont l'aire (exprimée en m<sup>2</sup>) est au moins égale à 3 fois, de préférence supérieure à 8 fois le volume - (exprimé en m<sup>3</sup>) du bain de polissage qui est à son contact, telles que, par exemple, des échangeurs de chaleur à très grande surface d'échange. Les performances des bains selon l'invention ne sont pas limitées par une valeur maximum du rapport entre l'aire de la surface à polir et le volume du bain mis en oeuvre, ce rapport, exprimé en m<sup>-1</sup>, pouvant par exemple atteindre 20 et davantage.

Les bains selon l'invention conviennent pour le polissage de toutes surfaces en acier inoxydable austénitique. Ils trouvent une application spécialement avantageuse dans le polissage des aciers inoxydables austénitiques alliés au chrome et au nickel, notamment ceux contenant entre 12 et 26 % de chrome et entre 6 et 22 % de nickel, tels que les aciers 18/8 et 18/10, par exemple.

L'invention concerne dès lors aussi un procédé pour le polissage d'une surface en acier inoxydable, selon lequel on met la surface en contact avec un bain de polissage chimique conforme à l'invention.

Dans le procédé selon l'invention, on peut mettre en oeuvre un bain préfabriqué, au contact duquel on met ensuite la surface métallique à polir.

Conformément à une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention, après avoir mis la surface métallique en contact avec le bain, on procède à un ajout additionnel d'acide nitrique

et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux. En variante, on peut procéder à plusieurs ajouts successifs ou à une addition continue d'acide nitrique et dudit additif, au fur et à mesure de la progression du polissage.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, le bain est réalisé in situ au contact de la surface métallique à polir. A cet effet, on met d'abord la surface métallique en contact avec une solution aqueuse contenant l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique et l'additif capable de décomposer l'acide nitreux, puis on ajoute les ions complexes ferricyanure à la solution, pendant qu'elle est en contact avec la surface métallique. Dans la mise en oeuvre de cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, il est avantageux d'attendre que la surface métallique ait subi une attaque substantielle par la solution d'acides, avant d'y ajouter les ions ferricyanure; en pratique, on peut avantageusement régler l'intervalle de temps entre le moment où on met la surface à polir en contact avec la solution aqueuse et le moment où on ajoute les ions complexes ferricyanure à ladite solution, de manière qu'il y corresponde une attaque de la surface par la solution, d'une profondeur comprise entre 0,1 et 6 microns, de préférence entre 0,5 et 4 microns. En variante, après avoir ajouté les ions complexes ferricyanure à la solution, on peut procéder à des ajouts additionnels d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux, comme exposé plus haut.

Dans le procédé selon l'invention, le temps de contact de la surface à polir avec le bain doit être suffisant pour réaliser un polissage efficace de la surface; il ne peut toutefois pas excéder une valeur critique au-delà de laquelle des corrosions locales risquent d'apparaître sur la surface, à moins de procéder à un ajout complémentaire d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux, conformément à la forme d'exécution particulière du procédé, décrite plus haut. Le temps de contact optimum de la surface à polir avec le bain ou l'importance de l'ajout complémentaire d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux dépendent de nombreux paramètres tels que la composition de l'acier de la surface à polir, la configuration et la rugosité initiale de celle-ci, la composition du bain, la température de travail, la turbulence éventuelle du bain au contact de la surface, le rapport entre l'aire de la surface métallique à polir et le volume du bain mis en oeuvre; il doit être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

L'invention va être explicitée par les exemples dont la description va suivre.

## Exemple 1

Une plaque de 20 m<sup>2</sup> d'aire, en acier inoxydable de nuance ASTM-316L (acier allié au chrome - (16,0 à 18,0 %), au nickel (10,0 à 14,0 %) et au molybdène (2,0 à 3,0 %)) a été immergée dans 1 m<sup>3</sup> d'un bain contenant, par litre :

2,7 moles d'acide chlorhydrique,

0,3 mole d'acide phosphorique,

0,06 mole d'acide nitrique,

30 mg de ferricyanure de potassium.

Immédiatement après l'immersion de la plaque dans le bain, on a procédé à une addition continue d'une solution aqueuse d'acide nitrique à raison de 0,50 mole d'acide nitrique par heure. On a par ailleurs opéré deux ajouts successifs de 2 kg d'urée, respectivement après 4 heures et 6 heures de traitement. A l'issue de 8 heures de traitement, on a mesuré une profondeur moyenne d'attaque de la plaque par le bain de 108 microns. A ce moment, la plaque a été extraite du bain, lavée à l'eau déminéralisée et séchée. Elle présentait un aspect lisse et brillant.

## Exemple 2

Une plaque de 427 cm<sup>2</sup> d'aire, en acier inoxydable de nuance ASTM-304L (acier allié au chrome (18,0 à 20,0%) et au nickel (8,0 à 12,0 %)) a été immergée dans 935 cm<sup>3</sup> d'un bain à 55°C, contenant, par litre :

4,5 moles d'acide chlorhydrique,

0,6 mole d'acide phosphorique,

0,03 mole d'acide nitrique,

100 mg de ferricyanure de potassium.

Toutes les 90 minutes, on a ajouté au bain 0,03 g d'acide nitrique par litre du bain et 1,4 g d'urée par litre du bain. A l'issue de 7 heures de traitement on a mesuré une profondeur moyenne d'atta-

que du métal par le bain égale à 117 microns. A ce moment, la plaque a été extraite du bain, lavée à l'eau et séchée. Elle présentait un aspect lisse et brillant.

## Revendications

1 -Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, des ions complexes ferricyanure et un additif capable de décomposer l'acide nitreux.

2 -Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que les ions complexes ferricyanure sont présents à l'état de ferricyanure de potassium et l'additif est sélectionné parmi l'urée et les dérivés de l'urée.

3 -Bains selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend

-entre 0,5 et 10 moles d'acide chlorhydrique par litre,

-entre 0,01 et 2,5 mole d'acide phosphorique par litre,

- entre 0,001 et 1,5 mole d'acide nitrique par litre,

-entre  $0,3 \times 10^{-6}$  et  $0,3 \times 10^{-2}$  ion-gramme de ferricyanure par litre, et

-une quantité d'additif (exprimée en mole par litre du bain) définie par la relation  $k \cdot \frac{S}{V} \cdot \Delta e$

dans laquelle :

S désigne l'aire (exprimée en m<sup>2</sup>) de la surface métallique à polir;

V désigne le volume (exprimé en m<sup>3</sup>) du bain mis en oeuvre;

e désigne la profondeur moyenne (exprimée en microns) d'attaque de la surface métallique à polir par le bain;

k est un facteur de proportionnalité (exprimé en

$$\frac{\text{mole} \cdot \text{m}}{\text{l} \cdot \mu\text{m}})$$

compris entre  $10^{-8}$  et  $10^{-2}$ .

4 -Bains selon la revendication 3, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend

-entre 1 et 8 moles d'acide chlorhydrique par litre,

-entre 0,05 et 1,5 mole d'acide phosphorique par litre,

-entre 0,005 et 1 mole d'acide nitrique par litre,

-entre  $0,3 \times 10^{-5}$  et  $0,3 \times 10^{-3}$  ion-gramme de ferricyanure par litre, et

-une quantité d'additif (exprimée en mole par litre du bain) définie par la relation précitée, dans laquelle k est compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$ .

5-Bains selon la revendication 4, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend :

entre 2,5 et 5 moles d'acide chlorhydrique par litre,

entre 0,1 et 1 mole d'acide phosphorique par litre,

entre 0,01 et 0,5 mole d'acide nitrique par litre,

entre  $0,1 \times 10^{-4}$  et  $0,2 \times 10^{-3}$  molécule-gramme de ferricyanure de potassium par litre, et

à titre d'additif capable de décomposer l'acide

nitreux, de l'urée en une quantité, exprimée en moles par litre, définie par la relation précitée dans laquelle k est compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$ .

6 -Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la molarité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 2 et 6.

7 -Procédé pour le polissage d'une surface en acier inoxydable, selon lequel on met la surface en contact avec un bain de polissage chimique, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un bain conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8 -Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on met d'abord la surface en contact avec une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et un additif capable de décomposer l'acide nitreux, puis on ajoute des ions complexes ferricyanure à la solution.

9 -Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'intervalle de temps entre le moment où on met la surface en contact avec la solution et le moment où on ajoute les ions complexes ferricyanure à la solution, est réglé de manière qu'il y corresponde une attaque de la surface par la solution, d'une profondeur comprise entre 0,1 et 6 microns.

10 -Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que, pendant que la surface en acier est en contact avec le bain, on ajoute à celui-ci un complément d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux.

35

40

45

50

55

6



EP 86 20 0920

| 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                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-2 463 820 (THE DIVERSEY CORP.)<br>* Revendications 1,3-5,9,10;<br>exemples 3,4; page 7, lignes 1-10<br>* | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                             | C 23 F 3/06                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                   | EP-A-0 025 624 (SOLVAY & CIE)<br>* Revendications 1,5; page 5,<br>lignes 24-26; page 7, lignes 8-33<br>*      | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                             |                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-1 567 825 (JOHN SUMMERS & SON)<br>* Résumé no. 1 *                                                       | 2,7                                                                                                                                                                                                                                                             |                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-2 253 103 (HITACHI)                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | GB-A-2 140 038 (AKADEMIA GORNICZO-HUTNIZA)                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                             |
|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) |
|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                 | C 23 F 3/00<br>C 23 G 1/00<br>C 23 F 1/00   |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                         |                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                             |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                               | Date d'achèvement de la recherche<br>17-09-1986                                                                                                                                                                                                                 | Examineur<br>TORFS F.M.G.                   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                             |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                               | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                             |