



(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2014 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/135753 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 2/06 (2006.01) C23C 2/26 (2006.01)
C23C 2/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050479

(22) Date de dépôt international :
6 mars 2013 (06.03.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant : ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y
DESARROLLO, S.L. [ES/ES]; CL/Chavarri, 6, E-48910
Sestao (ES).

(72) Inventeurs : MATAIGNE, Jean-Michel; 3, Square de
Thiers, F-60300 Senlis (FR). DAUCHELLE, Didier; 10
Rue Henri Bergson, F-60100 Creil (FR). BERTRAND,
Florence; 82 Voie de la Liberté, F-57160 Scy Chazelles
(FR).

(74) Mandataires : DOMENEGO, Bertrand et al.; Cabinet
Lavoix, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : A METHOD FOR MANUFACTURING A METAL SHEET WITH A ZNAL COATING AND WITH OPTIMISED DRYING, CORRESPONDING METAL SHEET, PART AND VEHICLE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE TÔLE À REVÊTEMENT ZNAL AVEC UN ESSORAGE OPTIMISÉ, TÔLE, PIÈCE ET VÉHICULE CORRESPONDANTS

$$\frac{Z}{d} + 18 \ln \left(\frac{Z}{d} \right) < 8 \ln \left(\frac{P}{V} \right) - 27,52 \quad (A)$$

$$fO_2 < \frac{2,304 \cdot 10^{-3}}{\left(27,52 + \frac{Z}{d} + 8 \ln \left(\frac{V}{P} \left(\frac{Z}{d} \right)^{2,25} \right) \right)^2} \quad (B)$$

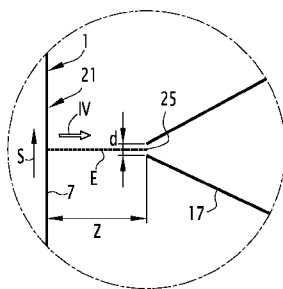


FIG. 3

(57) Abstract : In the present method, at least one of the following equations are fulfilled, where: Z is the distance between the metal sheet (1) and the nozzle (17) in the main discharge direction (E), Z being expressed in mm, d is the mean height of the outlet (25) of the nozzle (17) in the direction (S) of travel of the metal sheet (1) in front of the nozzle (17), d being expressed in mm, V is the speed of travel of the metal sheet (1) in front of the nozzle (17), V being expressed in m.s⁻¹, P is the pressure of the drying gas in the nozzle (17), P being expressed in N.m⁻², and fO₂ is the volume fraction of oxygen in the drying gas.

(57) Abrégé : Dans ce procédé, l'une au moins des équations suivantes est satisfaite: (A) (B) : Z est la distance entre la tôle (1) et la buse (17) le long de la direction principale d'éjection (E), Z étant exprimée en mm, d est la hauteur moyenne de la sortie (25) de la buse (17) le long du sens (S) de défilement de la tôle (1) devant la buse (17), d étant exprimée en mm, V est la vitesse de défilement de la tôle (1) devant la buse (17), V étant exprimée en m. s⁻¹, P est la pression du gaz d'essorage dans la buse (17), P étant exprimée en N.m⁻², et FO₂ est la fraction volumique d'oxygène dans le gaz d'essorage.

Procédé de réalisation d'une tôle à revêtement ZnAl avec un essorage optimisé, tôle, pièce et véhicule correspondants

La présente invention concerne un procédé de réalisation d'une tôle comprenant un substrat en acier dont au moins une face est revêtue par un revêtement métallique comprenant de l'Al, le reste du revêtement métallique étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Zr, ou Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique étant inférieure à 0,3%, le revêtement métallique ayant une teneur en poids d'aluminium comprise entre 0,2 et 0,7%, le procédé comprenant au moins des étapes de :

- fourniture du substrat,
- dépôt d'un revêtement métallique sur au moins une face par trempe du substrat dans un bain pour obtenir la tôle,
- essorage du revêtement métallique par au moins une buse projetant par au moins une sortie un gaz d'essorage sur le revêtement métallique, la tôle défilant devant la buse et le gaz étant éjecté de la buse selon une direction principale d'éjection, et
- solidification du revêtement métallique.

Une telle tôle est plus particulièrement destinée à la fabrication de pièces de carrosserie pour un véhicule terrestre à moteur tel qu'un véhicule automobile.

La tôle est alors découpée et déformée pour réaliser des pièces qui sont assemblées pour former la carrosserie ou caisse.

Cette caisse est ensuite revêtue par un film de peinture (ou système peinture), lequel assure un bon aspect de surface et participe, avec le revêtement métallique à base de zinc, à la protection contre la corrosion.

Les revêtements à base de zinc des tôles présentent ce qu'on appelle une ondulation de leurs surfaces extérieures, qui ne peut actuellement être compensée que par des épaisseurs importantes de peinture, sous peine d'avoir un aspect dit de « peau d'orange » inacceptable pour des pièces de carrosserie.

L'ondulation W (waviness en anglais) de la surface extérieure d'un revêtement est une irrégularité géométrique douce, pseudopériodique, d'assez grande longueur d'onde (0,8 à 10 mm) que l'on distingue de la rugosité R qui correspond aux irrégularités géométriques de faibles longueurs d'ondes.

Dans la présente invention, la moyenne arithmétique Wa du profil d'ondulation, exprimée en μm , a été retenue pour caractériser l'ondulation de la surface extérieure d'un

revêtement de tôle, et les mesures d'ondulation ont été réalisées avec un seuil de coupure de 0,8 mm et désignées par $Wa_{0,8}$.

Une diminution de l'ondulation $Wa_{0,8}$ peut permettre de réduire l'épaisseur du film de peinture utilisé pour atteindre une qualité donnée d'aspect peint ou, à épaisseur constante de film de peinture, d'améliorer la qualité de l'aspect peint.

Le but de l'invention est donc de fournir un procédé de réalisation d'une tôle, comprenant un substrat dont au moins une face a été revêtue au trempé par un revêtement métallique à base de zinc et comprenant entre 0,2 et 0,7% en poids d'Al, la surface extérieure du revêtement métallique ayant une ondulation $Wa_{0,8}$ réduite.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé selon la revendication 1.

Le procédé peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 7, prises isolément ou en combinaison.

L'invention a également pour objet une tôle selon la revendication 9.

La tôle peut également comprendre les caractéristiques des revendications 10 et 11, prises isolément ou en combinaison.

L'invention a également pour objet une pièce selon la revendication 12.

La pièce peut également comprendre les caractéristiques des revendications 13 et 14, prises isolément ou en combinaison.

L'invention a également pour objet un véhicule selon la revendication 16.

L'invention va être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une vue schématique en coupe illustrant la structure d'une tôle selon l'invention,

- la figure 2 est une vue schématique de côté illustrant un creuset et des buses d'essorage pour réaliser la tôle de la figure 1,

- la figure 3 est une vue partielle, schématique et agrandie de la partie cerclée III de la figure 2, et

- la figure 4 est une vue schématique prise selon la flèche IV de la figure 3, et illustrant la forme de la sortie de la buse de la figure 3.

La tôle 1 de la figure 1 comprend un substrat 3 en acier recouvert sur chacune de ses deux faces 5 par un revêtement métallique 7.

On observera que les épaisseurs relatives du substrat 3 et des différentes couches le recouvrant n'ont pas été respectées sur la figure 1 afin de faciliter la représentation.

Les revêtements 7 présents sur les deux faces 5 sont analogues et un seul sera décrit en détail par la suite. En variante (non-représentée), seule une des faces 5 présente un revêtement 7.

Le revêtement 7 a généralement une épaisseur inférieure ou égale à 25 μm et vise à protéger le substrat 3 contre la corrosion.

Le revêtement 7 comprend du zinc et de l'aluminium. La teneur en poids d'aluminium du revêtement métallique 7 est comprise entre 0,2 et 0,7%, de préférence entre 0,2 et 0,6%, et de préférence encore entre 0,2 et 0,5%. Comme indiqué ci-dessous, les bornes de ces plages de teneur d'aluminium sont supérieures à celles du bain utilisé pour réaliser le revêtement 7. Ceci s'explique par la formation d'intermétalliques à la jonction entre le substrat 3 et le revêtement 7 qui conduit à une augmentation de la teneur en aluminium dans le revêtement 7.

Pour réaliser la tôle 1, on peut par exemple procéder comme suit.

On utilise un substrat 3 sous forme d'une bande obtenue par exemple par laminage à chaud puis à froid.

De préférence, pour le laminage à froid, on commence par laminier à froid le substrat 3 avec un taux de réduction généralement compris entre 60 et 85%, de manière à obtenir un substrat 3 d'épaisseur comprise par exemple entre 0,2 et 2 mm.

Dans un mode de réalisation préféré, on veille à ce qu'au moins la dernière passe du laminage à froid soit réalisée avec des cylindres de travail dits « lisses », c'est à dire des cylindres rectifiés et non gravés, dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$, c'est-à-dire mesurée avec un seuil de coupure à 2,5 mm, inférieure à 0,5 μm .

On rappelle que les cylindres de travail sont les cylindres du laminoir directement en contact du substrat 3 pour assurer sa déformation. On désigne par le terme surface de travail leurs surfaces en contact du substrat 3.

Les cylindres de travail lisses seront présents au moins dans la ou les dernière(s) cage(s) du laminoir lorsque l'on considère le sens de défilement du substrat 3 dans le laminoir.

L'utilisation de cylindres de travail lisses au moins pour la dernière passe permet de mieux contrôler l'ondulation $Wa_{0,8}$ d'une part de la tôle 1 obtenue ultérieurement par revêtement du substrat 3 et d'autre part des pièces que l'on peut produire en déformant la tôle 1.

En particulier, un tel laminage à froid permet de réduire l'ondulation $Wa_{0,8}$ par rapport à un laminage ne faisant appel qu'à des cylindres à plus forte rugosité, gravés soit par gravillonnage, soit par décharge électrique (cylindres dits EDT, Electron Discharge Texture en anglais), soit encore par faisceau d'électrons (cylindres dits EBT, Electron Beam Texture en anglais).

Le substrat 3 laminé à froid peut ensuite subir un recuit réalisé de manière conventionnelle dans un four de recuit sous atmosphère réductrice, en vue de le recristalliser après l'écrouissage qu'il a subi lors de l'opération de laminage à froid.

Le recuit de recristallisation permet en outre d'activer les faces 5 du substrat 3 afin de favoriser les réactions chimiques nécessaires à l'opération ultérieure de trempé.

Selon la nuance de l'acier, le recuit de recristallisation est effectué à une température comprise entre 650 et 900°C pendant un temps nécessaire à la recristallisation de l'acier et à l'activation des faces 5.

Le substrat 3 est ensuite refroidi à une température voisine de celle d'un bain 13 contenu dans un creuset 15.

La composition du bain 13 est à base de zinc et contient entre 0,1 et 0,5% en poids d'aluminium, de préférence entre 0,1 et 0,4%, et de préférence encore entre 0,1 et 0,3%.

La composition du bain 13 peut également contenir jusqu'à 0,3% en poids d'éléments optionnels d'addition tels que Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr ou Bi.

Ces différents éléments peuvent permettre, entre autres, d'améliorer la résistance à la corrosion du revêtement ou bien sa fragilité ou son adhésion, par exemple.

L'homme du métier qui connaît leurs effets sur les caractéristiques du revêtement saura les employer en fonction du but complémentaire recherché. On a également vérifié que ces éléments n'interféraient pas avec la maîtrise de l'ondulation obtenue par le procédé selon l'invention.

Enfin, le bain 13 peut contenir des impuretés inévitables provenant des lingots d'alimentation du creuset ou bien encore du passage du substrat 3 dans le bain 13. On pourra ainsi citer notamment, le fer.

Après passage dans le bain 13, le substrat 3 est revêtu sur ses deux faces 5 par les revêtements 7 pour obtenir la tôle 1.

Comme illustré par la figure 2, la tôle 1 est ensuite soumise à un essorage au moyen de buses 17 placées de part et d'autre de la tôle 1 et qui projettent un gaz d'essorage, par exemple de l'air ou un gaz inerte, vers les surfaces extérieures 21 des revêtements 7. Le gaz d'essorage est éjecté de chaque buse 17 le long d'une direction principale d'éjection E. Les directions principales d'éjection E de chaque buse 17 sont matérialisées en pointillés sur les figures 2 et 3.

Dans l'exemple représenté, les directions E sont horizontales et orthogonales à la tôle 1. Dans d'autres modes de réalisation, les directions E peuvent avoir d'autres inclinaisons par rapport à la tôle 1.

La vitesse V de défilement du substrat 3 sur la ligne de production utilisée et donc devant les buses 17 est en général comprise entre 80m/min et 300 m/min, et elle est de préférence supérieure à 120 m/min, voire 150m/min.

Afin de limiter l'oxydation des revêtements 7, on peut prévoir un caisson de confinement 23 pour confiner l'atmosphère autour de la tôle 1 en aval des buses 17. Le terme aval s'entend ici par rapport au sens de défilement S de la tôle 1 en regard des buses 17.

Le caisson de confinement 23 peut en variante se prolonger vers l'amont jusqu'à la surface du bain 13 ou jusqu'à une position intermédiaire entre les buses 17 et la surface du bain 13.

Dans certaines variantes, l'installation peut ne pas comprendre de caisson de confinement.

Dans l'exemple décrit ci-dessus, les buses 17 ont des structures, des positionnements par rapport à la tôle 1 qui sont analogues et elles fonctionnent avec des réglages analogues. Ainsi, seule la buse 17 droite de la figure 2 sera décrite ci-dessous, par référence à la figure 3.

En variante, les buses 17 peuvent avoir des structures différentes, des positions différentes et/ou fonctionner avec des réglages différents. On peut également ne prévoir une buse que d'un côté de la tôle 1.

La buse 17 présente une sortie 25 par laquelle le gaz d'essorage est éjecté vers la surface extérieure 21 du revêtement 7 placé en regard. Différentes formes extérieures sont envisageables pour la buse 17.

La sortie 25 de la buse 17 est disposée à une distance de Z de la tôle 1 le long de la direction principale d'éjection E . Comme illustré par la figure 4, la sortie 25 se présente généralement sous forme d'une fente qui s'étend, perpendiculairement au sens de défilement S et au plan de la figure 3, sur une largeur L au moins égale à la largeur de la tôle 1.

Généralement, la hauteur de la sortie 25, c'est-à-dire sa dimension parallèlement au sens S de défilement de la tôle 1 devant la buse 17, est constante comme illustré par la figure 4. Cela étant, dans certaines variantes, cette hauteur peut varier sur la largeur de la sortie 25. Ainsi, la sortie 25 peut avoir par exemple une forme légèrement évasée vers ses extrémités (forme de nœud papillon).

Afin de tenir compte de ces éventuelles variations de hauteur et des différents modes de réalisation possibles, on considèrera par la suite la hauteur moyenne d de la sortie 25 sur sa largeur L .

6

La pression du gaz d'essorage dans la buse 17 est notée P et la fraction volumique d'oxygène dans le gaz d'essorage est notée fO_2 .

Selon l'invention, l'une au moins des équations suivantes est respectée :

$$\frac{Z}{d} + 18 \ln\left(\frac{Z}{d}\right) < 8 \ln\left(\frac{P}{V}\right) - 27,52 \quad (A)$$

$$fO_2 < \frac{2,304 \cdot 10^{-3}}{\left(27,52 + \frac{Z}{d} + 8 \ln\left(\frac{V}{P} \left(\frac{Z}{d}\right)^{2,25}\right)\right)^2} \quad (B)$$

où :

Z est exprimée en mm

d est exprimée en mm

V est exprimée en $m \cdot s^{-1}$

10 P est exprimée en $N \cdot m^{-2}$

En d'autres termes, si l'équation (A) n'est pas respectée, il faut que l'équation (B) le soit et vice versa. Les équations (A) et (B) peuvent également être simultanément respectées.

15 Généralement, les paramètres V et d sont imposés par la ligne de production utilisée. Il ne reste donc plus que Z et P, voire fO_2 , à ajuster pour satisfaire aux exigences ci-dessus.

Des paramètres ainsi fixés permettent d'atteindre, après solidification des revêtements 7 et avant éventuel skin-pass, une ondulation $Wa_{0,8}$ inférieure ou égale à $0,55 \mu m$ comme illustré par l'exemple 1 ci-dessous.

20 De manière encore plus avantageuse, l'une au moins des équations suivantes est respectée :

$$\frac{Z}{d} + 18 \ln\left(\frac{Z}{d}\right) < 8 \ln\left(\frac{P}{V}\right) - 36,32 \quad (C)$$

$$fO_2 < \frac{2,304 \cdot 10^{-3}}{\left(36,32 + \frac{Z}{d} + 8 \ln\left(\frac{V}{P} \left(\frac{Z}{d}\right)^{2,25}\right)\right)^2} \quad (D)$$

où :

25 Z est exprimée en mm

d est exprimée en mm

V est exprimée en $m \cdot s^{-1}$

P est exprimée en $N \cdot m^{-2}$

En d'autres termes, si l'équation (C) n'est pas respectée, il faut que l'équation (D) le soit et vice versa. Les équations (C) et (D) peuvent également être simultanément respectées.

Si les paramètres Z , d , V , P et fO_2 satisfont à l'équation (C) et/ou à l'équation (D) alors on atteint, après solidification des revêtements 7 et avant éventuel skin-pass, une ondulation $Wa_{0,8}$ inférieure ou égale à $0,35 \mu m$.

On laisse refroidir ensuite les revêtements 7 de façon contrôlée pour qu'ils se solidifient.

Comme indiqué précédemment, à l'issue de ces refroidissements 7 les surfaces extérieures 21 des revêtements 7 ont des ondulations $Wa_{0,8}$ inférieure à $0,55 \mu m$, voire inférieure à $0,35 \mu m$.

En variante, un brossage peut être effectué pour enlever le revêtement 7 déposé sur une face 5 de sorte qu'une seule des faces 5 du substrat 3 sera en définitive revêtue par un revêtement 7.

Lorsque les revêtements 7 sont complètement refroidis, la tôle 1 peut subir une opération de skin-pass pour conférer aux surfaces extérieures 21 des revêtements 7 une texture facilitant la mise en forme ultérieure de la tôle 1.

En effet, l'opération de skin-pass permet de transférer aux surfaces extérieures 21 des revêtements 7 de la tôle 1 une rugosité suffisante pour que sa mise en forme s'effectue dans de bonnes conditions, en favorisant une bonne rétention de l'huile appliquée sur la tôle 1 avant sa mise en forme. Le taux d'allongement de la tôle 1 lors de l'opération de skin-pass est généralement compris entre 0,5 et 2%.

De préférence, l'opération de skin-pass permettra de conserver aux surfaces extérieures 21 des revêtements 7 une ondulation $Wa_{0,8}$ inférieure à $0,55 \mu m$, et de préférence inférieure à $0,35 \mu m$.

Dans une première variante, l'opération de skin-pass sera réalisée avec des cylindres de travail EDT dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ comprise entre $2,05$ et $2,95 \mu m$. Si le taux d'allongement lors de l'opération de skin-pass est inférieur ou égal à 1,1%, la rugosité $Ra_{2,5}$ des surfaces de travail des cylindres de travail EDT sera de préférence comprise entre $2,50$ et $2,95 \mu m$. Si le taux d'allongement lors de l'opération de skin-pass est supérieur ou égal à 1,1%, la rugosité $Ra_{2,5}$ des surfaces de travail des cylindres de travail EDT sera de préférence comprise entre $2,05$ et $2,50 \mu m$.

Dans une autre variante, l'opération de skin-pass sera réalisée avec des cylindres de travail EBT dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ comprise entre $2,90$ et $4,10 \mu m$. Si le taux d'allongement lors de l'opération de skin-pass est inférieur ou

égal à 1,1%, la rugosité $Ra_{2,5}$ des surfaces de travail des cylindres de travail EBT sera de préférence comprise entre 3,50 et 4,10 μm . Si le taux d'allongement lors de l'opération de skin-pass est supérieur ou égal à 1,1%, la rugosité $Ra_{2,5}$ des surfaces de travail des cylindres de travail EBT sera de préférence comprise entre 2,90 et 3,50 μm .

5 L'opération de skin-pass est généralement réalisée pour une tôle 1 destinée à la fabrication de pièces de carrosserie pour véhicules automobiles.

Lorsque la tôle 1 est destinée à la fabrication d'appareils électroménagers, par exemple, on ne procède pas à cette opération supplémentaire.

10 La tôle 1 skin-passée ou non peut ensuite être découpée puis mise en forme, par exemple par emboutissage, pliage ou profilage, pour former une pièce que l'on peut ensuite mettre en peinture pour former, sur chaque revêtement 7, un film de peinture (ou système peinture).

15 Dans le cas des pièces pour les appareils électroménagers, on peut aussi soumettre éventuellement les films de peinture à un recuit par des moyens physiques et/ou chimiques, connus en eux-mêmes.

A cet effet, on peut faire passer la pièce peinte au travers d'un four à air chaud ou à induction, ou encore sous des lampes UV ou sous un dispositif diffusant des faisceaux d'électrons.

20 Après déformation, les surfaces extérieures des revêtements 7 de la pièce ont une ondulation $Wa_{0,8}$ inférieure ou égale à 0,60 μm , voire inférieure ou égale à 0,45 μm .

Cette ondulation pourra par exemple être mesurée après déformation equi-biaxiale de 3,5%.

25 La maîtrise de l'ondulation $Wa_{0,8}$ avant éventuel skin-pass et après éventuel skin-pass à des valeurs inférieures ou égales à 0,55 μm , respectivement 0,35 μm , comme décrit ci-dessus permet de maîtriser l'ondulation $Wa_{0,8}$ après déformation à des valeurs inférieures ou égales à 0,60 μm , respectivement 0,45 μm ,.

30 Pour les applications automobiles, après phosphatation, on trempe chaque pièce dans un bain de cataphorèse, et on applique successivement, une couche de peinture d'apprêt, une couche de peinture de base, et éventuellement une couche de vernis de finition.

Avant d'appliquer la couche de cataphorèse sur la pièce, celle-ci est préalablement dégraissée puis phosphatée de manière à assurer l'adhérence de la cataphorèse.

35 La couche de cataphorèse assure à la pièce une protection complémentaire contre la corrosion. La couche de peinture d'apprêt, généralement appliquée au pistolet, prépare l'apparence finale de la pièce et la protège contre le gravillonnage et contre les UV. La couche de peinture de base confère à la pièce sa couleur et son apparence finale. La

couche de vernis confère à la surface de la pièce une bonne résistance mécanique, une résistance contre les agents chimiques agressifs et un bon aspect de surface.

Généralement, le poids de la couche de phosphatation est compris entre 1,5 et 5 g/m².

5 Les films de peinture mis en œuvre pour protéger et garantir un aspect de surface optimal aux pièces, comprennent par exemple une couche de cataphorèse de 15 à 25 µm d'épaisseur, une couche de peinture d'apprêt de 35 à 45 µm d'épaisseur, et une couche de peinture de base de 40 à 50 µm d'épaisseur.

10 Dans les cas, où les films de peinture comprennent en outre une couche de vernis, les épaisseurs des différentes couches de peinture sont généralement les suivantes :
couche de cataphorèse : entre 15 et 25µm, de préférence inférieure à 20µm,
couche de peinture d'apprêt : inférieure à 45µm,
couche de peinture de base : inférieure à 20µm, et
couche-de vernis : inférieure à 55 µm.

15 Les films de peinture pourront également ne pas comprendre de couche de cataphorèse, et ne comprendre qu'une couche de peinture d'apprêt et une couche de peinture de base et éventuellement une couche de vernis.

De préférence, l'épaisseur totale des films de peinture sera inférieure à 120 µm voire 100 µm.

20 L'invention va à présent être illustrée par des essais donnés à titre indicatif et non limitatif.

Exemple 1 – influence de la fraction volumique fO₂

Les essais réalisés dans cet exemple visent à montrer l'influence positive du respect des équations (A) et/ou (B), voire (C) et/ou (D).

25 Le tableau I ci-dessous détaille les conditions d'une série d'essais menés avec des valeurs différentes de Z, d, V, P et fO₂ et rapporte les ondulations Wa_{0,8} mesurées avant skin-pass, NSKP signifiant non skin-passé.

30 La procédure de mesure de l'ondulation Wa_{0,8} consiste à acquérir par palpation mécanique (sans patin) un profil de tôle d'une longueur de 50 mm, à 45° de la direction de laminage. On retranscrit au signal obtenu par palpation l'approximation de sa forme générale par un polynôme de degré au moins 5. On sépare ensuite l'ondulation Wa et la rugosité moyenne arithmétique Ra par un filtre gaussien en appliquant un cut-off de 0,8 mm.

35 Les colonnes de droite précisent, pour chaque essai, si les paramètres satisfaisaient aux équations (A), (B), (C) et (D).

Essais	Z (mm)	d (mm)	V (m/min)	P (N/m ²)	fO ₂	Wa _{0,8} NSKP (μm)	Eq (A)	Eq (B)	Eq (C)	Eq (D)
1	9	1,2	150	38800	0,21	0,36	oui	oui	non	non
2	11	1,2	150	48200	0,21	0,47	oui	oui	non	non
3	7	1,2	150	26300	1.10 ⁻⁴	0,27	oui	oui	oui	oui
4	9	1,2	150	38800	1.10 ⁻⁴	0,31	oui	oui	non	oui
5	13	1,2	150	59000	1.10 ⁻⁴	0,44	non	oui	non	non
6	8	1	120	33100	0,21	0,43	oui	oui	non	non
7	10	1	120	40700	0,21	0,50	oui	oui	non	non
8	14	1	120	60900	0,21	0,84	non	non	non	non
9	6,5	1	120	32600	1.10 ⁻⁴	0,31	oui	oui	oui	oui
10	10	1	120	52000	1.10 ⁻⁴	0,41	oui	oui	non	non
11	14	1	120	64900	1.10 ⁻⁴	0,66	non	non	non	non
12	8	1,5	100	22400	1.10 ⁻⁴	0,31	oui	oui	oui	oui
13	15	1,5	100	40800	1.10 ⁻⁴	0,37	oui	oui	non	non

Ainsi, l'utilisation de paramètres satisfaisant l'équation (A) et/ou (B) permet d'atteindre des ondulations avant skin-pass Wa_{0,8} inférieure à 0,55 μm.

5 L'utilisation de paramètres satisfaisant l'équation (C) et/ou (D) permet d'atteindre des ondulations avant skin-pass Wa_{0,8} encore plus faibles et inférieures ou égales à 0,35 μm.

Des ondulations avant skin-pass Wa_{0,8} inférieures ou égales à 0,35 μm peuvent dans certains cas être atteintes sans respecter les équations (C) et/ou (D), notamment en respectant les équations (A) et/ou (B) et en utilisant des cylindres de travail lisses pour le laminage à froid et/ou de rugosité particulière pour le skin-pass, comme exposé ci-dessous.

Exemple 2 – influence du laminage à froid avec des cylindres de travail

lisses

Les essais réalisés dans cet exemple visent à montrer l'influence positive d'un laminage à froid effectué avec des cylindres de travail lisses, par rapport à un laminage réalisé avec des cylindres de travail EDT dont les surfaces de travail présentent une rugosité plus importante.

20 A cet effet, des substrats en acier sont soumis à un laminage à froid pour atteindre une épaisseur de 0,8 mm, en utilisant soit des cylindres de travail dits lisses dont les surfaces de travail présentent une rugosité Ra_{2,5} de 0,5 μm, soit des cylindres de travail EDT dont les surfaces de travail présentent une rugosité Ra_{2,5} de 3 μm. Les substrats 3

sont ensuite revêtus par un revêtement de zinc par trempé à chaud dans un bain de zinc comprenant 0,18 % en poids d'aluminium, dont la température est de 460 °C, et sont essorés avec de l'azote pour former des revêtements de zinc présentant une épaisseur de 6,5 µm.

5 Après refroidissement complet des tôles 1 ainsi obtenues, celles-ci sont soumises à une opération de skin-pass réalisée avec des cylindres de travail gravés EBT, dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ de 5 µm, avant d'être découpées et mises en forme par emboutissage.

10 Les valeurs d'ondulation $Wa_{0,8}$ des surfaces extérieures 21 des revêtements 7 sont relevées à l'issue de chacune des étapes du procédé, à savoir après le laminage à froid (LAF), après l'opération de skin-pass (SKP) et après la mise en forme (DEF). Cette dernière est réalisée par déformation équi-biaxiale de 3,5% avec un outil de Marciniak.

Les résultats des mesures de $Wa_{0,8}$ sont regroupés dans le tableau II.

15 Comme on peut le constater, l'utilisation du laminage lisse permet de réduire l'ondulation $Wa_{0,8}$ que ce soit à l'issue du laminage à froid, du skin-pass ou de l'étape de mise en forme.

Tableau II

Essais	$Ra_{2,5}(\mu\text{m})$ cylindres de travail LAF	$Wa_{0,8}$ (µm) après LAF	$Wa_{0,8}$ (µm) après SKP	$Wa_{0,8}$ (µm) après DEF	Eq (A)	Eq (B)	Eq (C)	Eq (D)
14	3	0,52	0,39	0,41	oui	oui	non	non
15	0,5	0,15	0,35	0,34	oui	oui	non	non

20 **Exemple 3 – influence du skin-pass**

Les essais réalisés dans cet exemple visent à montrer l'influence positive d'un skin-pass réalisé en utilisant des cylindres de travail dont les surfaces de travail présentent une certaine rugosité $Ra_{2,5}$.

25 A cet effet, des substrats 3 en acier sont soumis à un laminage à froid pour former des substrats laminés à froid dont l'épaisseur est de 0,7 mm.

Les substrats 3 sont ensuite revêtus par un revêtement de zinc par trempé à chaud dans un bain de zinc comprenant 0,18 % en poids d'aluminium, dont la température est de 460 °C, et sont essorés avec de l'azote pour former des revêtements de zinc présentant une épaisseur de 6,5 µm.

30 Les tôles 1 ainsi obtenues sont divisées en deux lots.

Avant d'être mises en forme par déformation équi-biaxiale de 3,5% avec un outil de Marciniak, les tôles 1 issues du premier lot sont soumises à un skin-pass réalisé avec cylindres de travail EDT et avec un taux d'allongement de 1,4%. La rugosité $Ra_{2,5}$ des surfaces de travail est de 2,20 μm .

- 5 Les tôles 1 issues du deuxième lot sont soumises à une opération de skin-pass avec le même taux d'allongement mais avec des cylindres de travail gravés EDT, dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ de 2,60 μm .

Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau III.

Tableau III

Essais	$Ra_{2,5}(\mu m)$ cylindres de travail du SKP	$Wa_{0,8}$ (μm) après LAF	$Wa_{0,8}$ (μm) après SKP	$Wa_{0,8}$ (μm) après DEF	Eq (A)	Eq (B)	Eq (C)	Eq (D)
16	2,20	0,42	0,28	0,37	oui	oui	non	non
17	2,60	0,42	0,41	0,47	oui	oui	non	non

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une tôle (1) comprenant un substrat (3) en acier dont au moins une face (5) est revêtue par un revêtement métallique (7) comprenant de l'Al, le reste du revêtement métallique (7) étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Zr ou Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique (7) étant inférieure à 0,3%, le revêtement métallique (7) ayant une teneur en poids d'aluminium comprise entre 0,2 et 0,7%, le procédé comprenant au moins des étapes de :

- fourniture du substrat (3),
- dépôt d'un revêtement métallique (7) sur au moins une face (5) par trempe du substrat (3) dans un bain pour obtenir la tôle (1),
- essorage du revêtement métallique (7) par au moins une buse (17) projetant par au moins une sortie (25) un gaz d'essorage sur le revêtement métallique (7), la tôle (1) défilant devant la buse, le gaz d'essorage étant éjecté de la buse (17) le long d'une direction principale d'éjection (E),
- solidification du revêtement métallique (7),
- la surface extérieure (21) du revêtement métallique (7) présentant, après solidification et avant éventuelle opération de skin-pass, une ondulation $Wa_{0,8}$ inférieure ou égale à 0,55 μ m,

procédé dans lequel l'une au moins des équations suivantes est satisfaite:

$$\frac{Z}{d} + 18 \ln\left(\frac{Z}{d}\right) < 8 \ln\left(\frac{P}{V}\right) - 27,52 \quad (A)$$

$$fO_2 < \frac{2,304 \cdot 10^{-3}}{\left(27,52 + \frac{Z}{d} + 8 \ln\left(\frac{V}{P} \left(\frac{Z}{d}\right)^{2,25}\right)\right)^2} \quad (B)$$

où :

Z est la distance entre la tôle (1) et la buse (17) le long de la direction principale d'éjection (E), Z étant exprimée en mm,

d est la hauteur moyenne de la sortie (25) de la buse (17) le long du sens (S) de défilement de la tôle (1) devant la buse (17), d étant exprimée en mm,

V est la vitesse de défilement de la tôle (1) devant la buse (17), V étant exprimée en m.s⁻¹,

P est la pression du gaz d'essorage dans la buse (17), P étant exprimée en N.m⁻², et

fO_2 est la fraction volumique d'oxygène dans le gaz d'essorage.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'ondulation $Wa_{0,8}$ de la surface extérieure du revêtement métallique (7) après solidification et avant éventuelle opération de skin-pass est inférieure ou égale à 0,35 μm .
- 5 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le procédé comprend, avant l'étape de dépôt, une étape de laminage à froid de la tôle (1) dont au moins la dernière passe est réalisée avec des cylindres de travail rectifiés et non gravés dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ inférieure ou égale à 0,5 μm .
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le procédé comprenant une étape de skin-pass de la tôle (1) avec des cylindres de travail EDT dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ comprise entre 2,05 et 2,95 μm .
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, le procédé comprenant une étape de skin-pass de la tôle (1) avec des cylindres de travail EBT dont les surfaces de travail présentent une rugosité $Ra_{2,5}$ comprise entre 2,90 et 4,10 μm .
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'une au moins des équations suivantes est satisfaite :

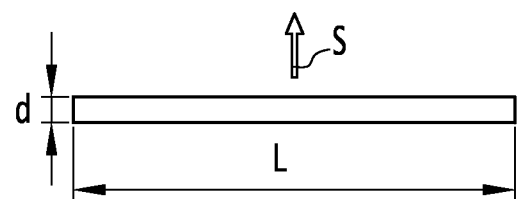
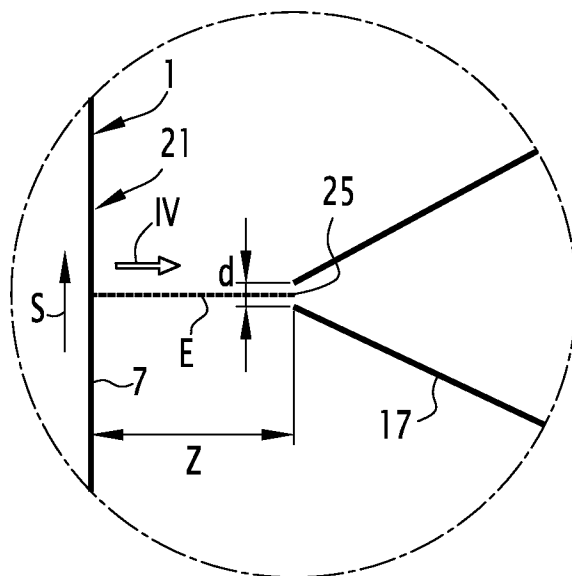
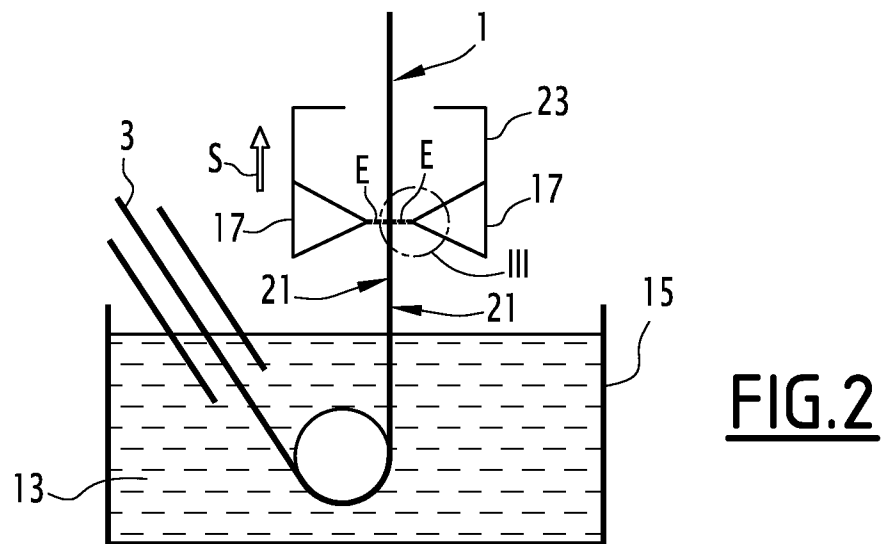
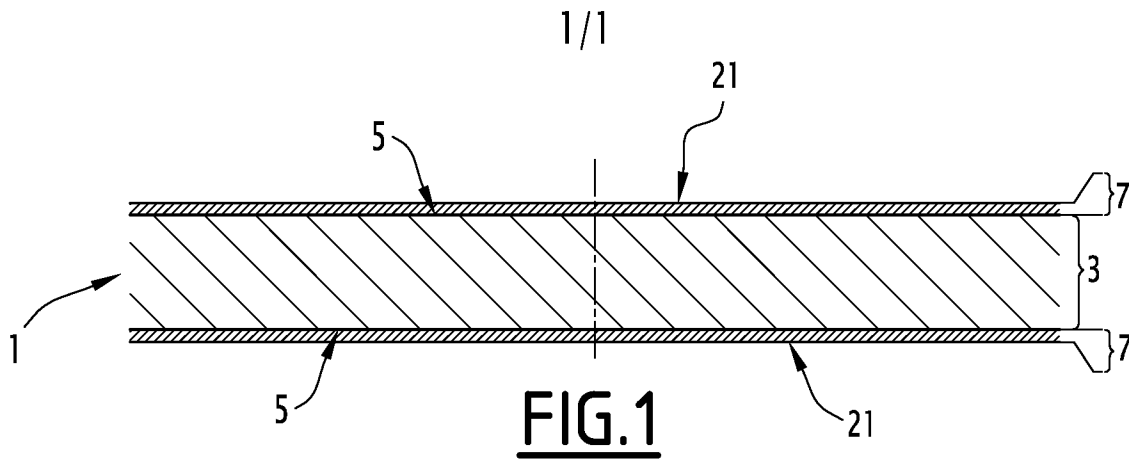
$$\frac{Z}{d} + 18 \ln\left(\frac{Z}{d}\right) < 8 \ln\left(\frac{P}{V}\right) - 36,32 \quad (C)$$

$$fO_2 < \frac{2,304 \cdot 10^{-3}}{\left(36,32 + \frac{Z}{d} + 8 \ln\left(\frac{V}{P} \left(\frac{Z}{d}\right)^{2,25}\right)\right)^2} \quad (D)$$

- 20 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le revêtement métallique (7) a une teneur en poids d'aluminium inférieure ou égale à 0,6%.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le revêtement métallique (7) a une teneur en poids d'aluminium inférieure ou égale à 0,5%.
- 25 9. Tôle (1) susceptible d'être obtenue selon le procédé d'une des revendications précédentes, la tôle (1) comprenant un substrat (3) en acier dont au moins une face (5) est revêtue par un revêtement métallique (7) comprenant de l'Al, le reste du revêtement métallique (7) étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce,
- 30 Cr, Zr ou Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique (7) étant inférieure à 0,3%, le revêtement métallique (7) ayant une teneur en poids d'aluminium comprise entre 0,2 et 0,7%, la surface extérieure du revêtement

métallique (7) présentant une ondulation $Wa_{0,8}$, avant éventuelle opération de skin-pass, inférieure ou égale à $0,35\mu m$.

10. Tôle selon la revendication 9, dans laquelle le revêtement métallique (7) a une teneur en poids d'aluminium inférieure ou égale à 0,6%.
- 5 11. Tôle selon la revendication 10, dans laquelle le revêtement métallique (7) a une teneur en poids d'aluminium inférieure ou égale à 0,5%.
12. Pièce obtenue par déformation d'une tôle selon l'une des revendications 9 à 11, dans laquelle la surface extérieure du revêtement métallique présente une ondulation $Wa_{0,8}$ inférieure ou égale à $0,45\mu m$.
- 10 13. Pièce selon la revendication 12, la pièce comprenant en outre un film de peinture sur le revêtement métallique (7).
14. Pièce selon la revendication 13, dans laquelle l'épaisseur du film de peinture est inférieure ou égale à $120\mu m$.
- 15 15. Pièce selon la revendication 14, dans laquelle l'épaisseur du film de peinture est inférieure ou égale à $100\mu m$.
16. Véhicule terrestre à moteur comprenant une carrosserie, la carrosserie comprenant une pièce selon l'une des revendications 12 à 15.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C2/06 C23C2/20 C23C2/26
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/130884 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y [ES]; DIEZ LUC [FR]; MATAIGNE JEAN-MICHE) 18 November 2010 (2010-11-18)	12-16
A	page 2, line 6 - page 3, line 26 page 5, line 29 - page 6, line 12 page 6, line 28 - page 8, line 8 page 13; table 1 ----- -/--	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2013

Date of mailing of the international search report

18/12/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050479

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2010/130883 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y [ES]; DIEZ LUC [FR]; MATAIGNE JEAN-MICHE) 18 November 2010 (2010-11-18) page 2, line 6 - page 4, line 32 page 5, lines 13-20 page 6, lines 6-17 page 7, lines 1-31 page 8, lines 1-13 page 13; table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
A	<p>EP 2 119 804 A1 (ARCELORMITTAL FRANCE [FR]) 18 November 2009 (2009-11-18) page 2, paragraph 7-10 page 2, paragraph 12 - page 3, paragraph 14 page 3, paragraphs 18,23-27 page 4, paragraph 38-42 page 5; tables 1-3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
A	<p>Deutscher O. et al: "Characterising the surface waviness of hot dip galvanised steel sheets for optical high-quality paintability (Carsteel)", European Commission, Directorate-General for Research</p> <p>2009, pages 1-133, XP002717503, ISSN: 1018-5593, DOI: 10.2777/65928 ISBN: 978-92-79-11303-1 Retrieved from the Internet: URL:http://bookshop.europa.eu/is-bin/INTERSHOP.infinity/WFS/EU-Bookshop-Site/en_GB/-/EUR/ViewPublication-Start?PublicationKey=KINA23854 [retrieved on 2013-12-02] page 7, paragraph 1.2 - paragraph 1.2.3.2 page 14, paragraph 1.5.2 - page 16, paragraph 1.5.5 page 32, paragraph 2.3.2.2 - page 34, paragraph 2.3.3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010130884	A1	18-11-2010	
		AU 2010247251 A1	15-12-2011
		CA 2761776 A1	18-11-2010
		CN 102459684 A	16-05-2012
		EP 2430208 A1	21-03-2012
		JP 2012526916 A	01-11-2012
		KR 20120026548 A	19-03-2012
		MA 33273 B1	02-05-2012
		RU 2011150820 A	20-06-2013
		US 2012052206 A1	01-03-2012
		WO 2010130884 A1	18-11-2010
		WO 2010130895 A1	18-11-2010
WO 2010130883	A1	18-11-2010	
		CA 2761772 A1	18-11-2010
		CN 102459683 A	16-05-2012
		EP 2430207 A1	21-03-2012
		JP 2012526915 A	01-11-2012
		KR 20120028922 A	23-03-2012
		MA 33272 B1	02-05-2012
		RU 2011150823 A	20-06-2013
		US 2012107636 A1	03-05-2012
		WO 2010130883 A1	18-11-2010
		WO 2010130890 A1	18-11-2010
EP 2119804	A1	18-11-2009	
		AT 551436 T	15-04-2012
		CA 2714220 A1	10-12-2009
		CN 101981219 A	23-02-2011
		EP 2119804 A1	18-11-2009
		EP 2297372 A1	23-03-2011
		ES 2385287 T3	20-07-2012
		JP 2011521103 A	21-07-2011
		KR 20100118129 A	04-11-2010
		RU 2010136313 A	10-03-2012
		US 2011111255 A1	12-05-2011
		WO 2009147309 A1	10-12-2009

PCT/FR2013/050479

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2010/130883 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y [ES]; DIEZ LUC [FR]; MATAIGNE JEAN-MICHE) 18 novembre 2010 (2010-11-18) page 2, ligne 6 - page 4, ligne 32 page 5, ligne 13-20 page 6, ligne 6-17 page 7, ligne 1-31 page 8, ligne 1-13 page 13; tableau 1 -----	1-16
A	EP 2 119 804 A1 (ARCELORMITTAL FRANCE [FR]) 18 novembre 2009 (2009-11-18) page 2, alinéa 7-10 page 2, alinéa 12 - page 3, alinéa 14 page 3, alinéas 18,23-27 page 4, alinéa 38-42 page 5; tableaux 1-3 -----	1-16
A	Deutscher O. et al: "Characterising the surface waviness of hot dip galvanised steel sheets for optical high-quality paintability (Carsteel)", European Comission, Directorate-General for Reasearch 2009, pages 1-133, XP002717503, ISSN: 1018-5593, DOI: 10.2777/65928 ISBN: 978-92-79-11303-1 Extrait de l'Internet: URL: http://bookshop.europa.eu/is-bin/INTERSHOP.infinity/WFS/EU-Bookshop-Site/en_GB/-/EUR/ViewPublication-Start?PublicationKey=KINA23854 [extrait le 2013-12-02] page 7, alinéa 1.2 - alinéa 1.2.3.2 page 14, alinéa 1.5.2 - page 16, alinéa 1.5.5 page 32, alinéa 2.3.2.2 - page 34, alinéa 2.3.3 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050479

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010130884 A1	18-11-2010	AU 2010247251 A1	15-12-2011
		CA 2761776 A1	18-11-2010
		CN 102459684 A	16-05-2012
		EP 2430208 A1	21-03-2012
		JP 2012526916 A	01-11-2012
		KR 20120026548 A	19-03-2012
		MA 33273 B1	02-05-2012
		RU 2011150820 A	20-06-2013
		US 2012052206 A1	01-03-2012
		WO 2010130884 A1	18-11-2010
		WO 2010130895 A1	18-11-2010
WO 2010130883 A1	18-11-2010	CA 2761772 A1	18-11-2010
		CN 102459683 A	16-05-2012
		EP 2430207 A1	21-03-2012
		JP 2012526915 A	01-11-2012
		KR 20120028922 A	23-03-2012
		MA 33272 B1	02-05-2012
		RU 2011150823 A	20-06-2013
		US 2012107636 A1	03-05-2012
		WO 2010130883 A1	18-11-2010
		WO 2010130890 A1	18-11-2010
EP 2119804 A1	18-11-2009	AT 551436 T	15-04-2012
		CA 2714220 A1	10-12-2009
		CN 101981219 A	23-02-2011
		EP 2119804 A1	18-11-2009
		EP 2297372 A1	23-03-2011
		ES 2385287 T3	20-07-2012
		JP 2011521103 A	21-07-2011
		KR 20100118129 A	04-11-2010
		RU 2010136313 A	10-03-2012
		US 2011111255 A1	12-05-2011
		WO 2009147309 A1	10-12-2009