

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1995

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| • Instructions aux candidats | 95/B(C)/f/1 |
| • Description de la demande | 95/B(C)/f/2-12 |
| • Revendications | 95/B(C)/f/13 |
| • Notification | 95/B(C)/f/14-16 |
| • Document I (Etat de la technique) | 95/B(C)/f/17-18 |
| • Document II (Etat de la technique) | 95/B(C)/f/19 |
| • Document III (Etat de la technique) | 95/B(C)/f/20-22 |
| • Document IV (Etat de la technique) | 95/B(C)/f/23 |
| • Lettre du client | 95/B(C)/f/24 |

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats Contractants comportant les documents ci-joints (*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a émis la notification officielle jointe en annexe. Le sujet de l'épreuve peut comporter une lettre du client contenant des instructions quant à la manière dont votre client désire poursuivre la demande de brevet européen.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une réponse complète à la notification officielle. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, accompagnée, le cas échéant, d'un jeu modifié de revendications. Toutefois, vous ne devez pas modifier la description.

Les revendications doivent procurer la protection la plus étendue possible, tout en satisfaisant aux exigences de la convention. Dans votre réponse, vous devez exposer vos arguments à l'appui de la brevetabilité de la ou des revendications indépendantes.

Si vous considérez qu'une partie de la demande devrait faire l'objet d'une ou de plusieurs demandes divisionnaires, vous devez alors, dans une note, indiquer clairement l'objet de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire et votre raison d'agir ainsi. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

(*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule ni la meilleure solution de l'épreuve A.

Description de la demande

La présente invention concerne des alliages spéciaux de plomb-antimoine, leurs fabrication et traitement ainsi que leur utilisation. Plus précisément, elle est le résultat de recherches métallurgiques faites principalement dans le domaine de la construction d'installations chimiques et destinées notamment à résoudre des problèmes de corrosion dans des installations de production d'urée. La solution de ces problèmes devait aussi avoir pour résultat que l'urée produite ne soit pas contaminée par des produits de corrosion.

10

De nombreuses solutions ont déjà été proposées pour réduire la corrosion dans de telles installations, mais ces solutions étaient très souvent soit très chères, soit très compliquées et donc difficilement réalisables, soit les deux à la fois.

15

Des changements apportés à la réaction chimique en tant que telle par une modification des paramètres réactionnels n'ont pas conduit à une solution réalisable. Il est apparu au contraire que la diminution de la corrosion par ce moyen avait comme effet secondaire non désiré de faire baisser le rendement à des valeurs non rentables. Il s'agissait donc de trouver la solution par une autre voie, à savoir par le choix pour le réacteur du matériau approprié et intéressant du point de vue du prix.

20

25

Il se trouve que depuis le début de la construction d'installations chimiques, on sait que le plomb (Pb) est très résistant à la corrosion vis-à-vis de nombreuses matières. Il suffit de se rappeler le procédé des chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique, mais également l'utilisation de tuyaux de plomb dans l'alimentation en eau potable. Cependant, dans nos projets actuels, le plomb était d'ores et déjà exclu, ne serait-ce qu'à cause de sa trop faible résistance mécanique. Il est par conséquent inutile d'insister sur d'autres inconvénients du plomb, p. ex. sa toxicité. Il est également déjà connu que le plomb acquiert des propriétés nettement modifiées par la formation d'alliages avec des quantités même faibles d'autres métaux, p. ex. l'antimoine (Sb), l'étain (Sn) et/ou l'arsenic (As).

30

35

extérieure du réacteur d'une manière plus simple que jusqu'à présent.

L'invention a pour objet un alliage de plomb qui, par rapport au
5 poids total, contient de 1 à 15 % en poids d'antimoine et qui peut être obtenu conformément au procédé décrit ci-après, ainsi que les pièces laminées fabriquées à partir de cet alliage. L'invention vise en outre sur la fabrication et la mise en oeuvre technique de ces alliages.

10

Le traitement du plomb et de l'antimoine, malgré une composition apparemment simple, ne va pas sans poser des difficultés, même dans un système binaire. Pb et Sb peuvent certes être mélangés, à l'état fondu, suivant pratiquement toutes les proportions, mais,
15 lors du refroidissement, des inhomogénéités peuvent apparaître par démixtion à l'état solide. Les propriétés des alliages Pb-Sb dépendent donc largement des conditions de fabrication. Ceci est également vrai au voisinage de l'eutectique qui, comme connu, se situe à 11,1 % en poids de Sb. Un matériau de construction pour
20 installations de productions chimiques doit bien évidemment être homogène pour arriver à une bonne résistance mécanique, sans différences dans les propriétés à l'intérieur du matériau, et par conséquent une faible corrosion, une haute sécurité et une longue durée d'utilisation (vie utile).

25

Pour y parvenir, l'alliage doit être fabriqué selon un procédé spécial.

L'alliage est fabriqué conformément au procédé selon la revendica-
30 tion 1.

Dans ce qui suit, le procédé selon l'invention est décrit plus en détail en rapport avec les alliages binaires de Pb et Sb :

Pour ce faire, des quantités appropriées de Pb et Sb sont fondues ensemble. Plus exactement, la quantité correspondante de plomb est fondue généralement dans un four à induction à l'intérieur de moules en matériau inerte et est recouvert d'une masse fondue de protection contre l'oxydation, constituée d'un sel à bas point de fusion. La quantité nécessaire de Sb est ajoutée, sous agitation énergique, à travers cette masse fondue de protection à des températures habituellement supérieures à 400°C. Une teneur en Sb de 15 % en poids ne devrait en aucun cas être dépassée. Dans ce domaine, la dureté du matériau s'accroît avec l'augmentation des teneurs en Sb, mais la fragilité augmente aussi. En outre, au-dessus de cette limite de 15 %, les inhomogénéités déjà citées ont tendance à s'accroître et rendent les produits inutilisables pour l'objet considéré ici. Les propriétés souhaitées ne sont pas obtenues pour une teneur en Sb inférieure à 1 % en poids.

Pour la coulée, la masse fondue de protection est écumée et l'alliage en fusion peut être coulé à 400°C p. ex. dans des moules en acier. Jusque-là, notre procédé ne se différencie pas de la méthode usuelle employée jusqu'à présent pour la fabrication de tels alliages de plomb ou d'alliages semblables.

On utilise habituellement des moules préchauffés dans lesquels on laisse refroidir les alliages jusqu'à la température ambiante. Les alliages se solidifient alors déjà au-dessus d'environ 250°C. On les transforme ensuite de la façon souhaitée, p. ex. par laminage ou par refonte. Comme déjà exposé, une telle transformation ne conduirait pas à un matériau répondant aux exigences existantes.

C'est pour cette raison que, conformément à notre procédé, l'alliage encore liquide est transformé d'une façon différente à l'intérieur des moules. Immédiatement après la coulée, l'alliage est trempé à l'aide d'un agent de refroidissement à une température inférieure à 200°C, de telle sorte qu'aucune inhomogénéité ne puisse apparaître.

Pour atteindre les valeurs de résistance mécanique souhaitées dans le domaine de la construction d'installations, les pièces brutes de fonderie (lingots) sont amenées à la température de 135 à 175°C avant les transformations ultérieures dans la mesure où elles
5 avaient déjà été refroidies à une température plus basse. Elles sont ensuite laminées dans ce domaine de température, un lubrifiant (le plus souvent du kérosène) étant habituellement mis en oeuvre. L'épaisseur des pièces laminées est réduite à chaque passage de 10 à 20 %. Enfin, les lingots ou plaques ainsi laminés
10 sont encore soumis à un laminage de finition qui consiste en une nouvelle réduction de l'épaisseur d'au moins 10 %, à raison de 1 à 5 % par passage. La température de laminage lors du finissage va de la température ambiante (20°C) à 125°C en fonction de la composition exacte de l'alliage et des exigences précises auxquelles
15 les il doit répondre.

Des essais ont montré que les alliages pour la construction d'installations, en particulier pour les installations de production d'urée, ne devraient pas contenir de préférence plus de 5 % en
20 poids de Sb. Au-dessus de cette limite, le nombre des fissures qui peuvent se produire lors du laminage de finition (du fait de la fragilité déjà mentionnée) augmente fortement, ce qui affaiblit le matériau. Il convient en outre d'observer que l'alliage est mécaniquement d'autant plus solide que la température lors du
25 laminage de finition est plus proche de la limite supérieure du domaine indiqué. De même, la réduction de l'épaisseur à chaque passage lors du laminage de finition indique une influence sur les propriétés mécaniques. Nous avons également constaté que nos alliages qui n'ont pas été soumis au procédé de laminage spécial
30 étaient comparativement "plus mous", c'est-à-dire présentaient une résistance mécanique plus faible, en dépit du fait que leur résistance chimique correspondait à celle des produits soumis à un laminage de finition.

Il est ainsi désormais possible de construire un réacteur dont les parois intérieures qui entrent en contact avec le mélange réactionnel sont constituées par des plaques en alliage durci et de réaliser les éléments de jonctions entre les plaques en un alliage non durci de la même composition. Une telle construction a pour principal avantage d'éviter la corrosion par contact. Un autre avantage réside dans sa construction plus simple à l'égard de la dilatation et de la contraction sous l'influence des variations de température : le matériau plus mou dans les joints séparant les plaques est plus ductile et peut empêcher d'éventuelles fuites. Lors de la coulée du joint, il faut veiller à ce que la chaleur se dissipe rapidement, le cas échéant par un refroidissement supplémentaire, afin d'éviter les inhomogénéités à l'intérieur du remplissage du joint, ainsi que cela a déjà été mentionné pour la coulée des lingots.

Les interactions entre l'alliage et l'urée, en particulier la fixation des constituants de l'alliage par l'urée, ont également été étudiées. L'urée peut être convertie en biuret qui peut être utilisé comme additif pour l'alimentation animale. A cet égard, il est souhaitable de pouvoir faire l'économie d'étapes supplémentaires de purification du produit organique. Aucune trace d'éléments constitutifs de l'alliage n'a été retrouvée dans l'urée, même après un temps de séjour dans le réacteur sous les conditions de la réaction sensiblement plus long que la durée de contact habituelle.

Un point qui n'a pas encore été discuté jusqu'à présent concerne la pureté des métaux qui sont mis en oeuvre dans l'alliage. En règle générale, on part de métaux de qualité courante étant entendu toutefois que les métaux ne doivent pas de préférence contenir plus de 0,05 % en poids d'impuretés au total, faute de quoi les propriétés peuvent être modifiées de façon imprévisible et souvent

défavorable pour nos buts. Mises à part ces impuretés, les alliages selon l'invention présentent les compositions indiquées qui doivent faire 100 % au total.

- 5 Alors que, dans le cas des réacteurs chimiques, les alliages binaires donnent les résultats voulus, la présence d'un troisième métal d'alliage peut être souhaitée, en vue de l'utilisation de tels alliages ternaires comme métal anti-friction résistant à la corrosion, p. ex. comme métal anti-friction pour paliers pour des
- 10 charges et vitesses modérées. Nous avons trouvé des compositions appropriées pour cette utilisation, comprenant de 84 à 89 % en poids de Pb, de 6 à 12 % en poids de Sb et de 2 à 8 % en poids de Sn. Les métaux constitutifs des alliages ont été fondus ensemble de la même façon que décrit plus haut. Les pièces brutes de fonde-
- 15 rie constituées par ces alliages ont été coulées et durcies par solidification par trempe immédiatement après la coulée, comme déjà décrit plus haut, et par refroidissement direct supplémentaire au moyen de l'agent de refroidissement.
- 20 Les exemples suivants sont donnés pour décrire l'invention avec plus de détails. Les valeurs en pourcentage indiquées pour les compositions se rapportent toujours au poids total de l'alliage.

Les alliages qui ont été utilisés dans les exemples suivants ont

25 toujours été obtenus de la même façon, en fondant les métaux constitutifs ensemble comme décrit plus haut, puis les objets formés ont été fabriqués par coulée du produit dans des moules et trempe à une température inférieure à 200°C.

30

Exemple 1

Dans cet exemple, on a étudié, outre l'influence de la composition, celles de la température et de la réduction de l'épaisseur à

35 chaque passage lors du laminage de finition sur les propriétés des alliages selon l'invention. Les résultats sont réunis dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1

Influence de la teneur en Sb et de la température du laminage de finition à raison d'une réduction de l'épaisseur de 1 % à chaque passage d'un ensemble de 12 passages

	5		
	Température (°C)	Sb (% en poids)	Résistance à la traction (MPa)
10	20	1,0	20,3
	20	2,0	22,4
	20	5,0	25,2
	20	10,0	25,2
	125	1,0	23,1
15	125	2,0	28,0
	125	5,0	34,6
	125	10,0	34,7
	130	2,0	19,5
	160	2,0	18,7
20	160	5,0	18,5
	200	2,0	17,8
	225	10,0	13,7

Les résultats montrent que la résistance à la traction augmente avec la teneur en Sb, mais que dès que cette teneur atteint 5 % une quantité supplémentaire de Sb n'a plus guère d'effet et qu'en outre de petites fissures isolées apparaissent. Pour une même teneur en Sb, une température plus élevée donne au laminage de finition une résistance mécanique plus grande, mais au-dessus de 125°C l'effet s'inverse, la résistance à la traction tombant au-dessous de 20 MPa qui est la valeur minimale acceptable pour la construction d'installations.

Tableau 2

Influence de la réduction de l'épaisseur par passage lors du laminage de finition pour une teneur en Sb de 5 % en poids

5	Température (°C)	Réduction de l'épaisseur (%)	Résistance à la traction (MPa)	Surface
	125	1	34,6	(a)
	125	3	34,4	(a)
10	125	5	33,8	(b)

(a) totalement lisse

(b) fissures capillaires par endroit

15 Exemple 2

Cet exemple est destiné à l'étude de l'influence des alliages sur la pureté de l'urée produite dans des réacteurs construits à partir de différents alliages.

20

De l'urée a été fabriquée conformément au procédé en continu, usuel et connu depuis longtemps, à partir de NH_3 et de CO_2 en passant par le stade intermédiaire du carbamate d'ammonium. Dans cette réaction, une pression d'environ 10 à 30 MPa s'établit dans le réacteur pour une température de 160 à 200°C.

25

Dans un réacteur d'essai I, trois plaques d'essai ont été utilisées en remplacement des plaques existantes. Toutes les plaques étaient de la même taille. La plaque 1 correspondait aux plaques usuelles des installations suivant l'état de la technique et était constituée de nickel pur (Ni), la plaque 2 était en alliage plomb-bismuth (Pb-Bi), avec 2,5 % de Bi, et la plaque 3 était constituée d'un alliage Pb-Sb, avec 2,5 % de Sb, qui a été trempé conformément à notre invention, laminé deux fois à 175°C (avec une réduction de l'épaisseur de 15 % à chaque passage) et soumis six fois à

30

35

un laminage de finition à 110°C avec une réduction de l'épaisseur de 2 % à chaque passage. Après 2 mois de fonctionnement en continu le réacteur a été arrêté et les plaques d'essai ont été retirées. Les plaques ont été soumises à un examen visuel et la profondeur de corrosion a été mesurée (voir tableau 3).

Tableau 3

	Plaque 1	attaque de toute la surface, profondeur moyenne 3 mm
10	2	attaque partielle (environ 25 % de la surface), profondeur moyenne 1,5 mm
	3	quelques petites taches (environ 1 mm de diamètre), 0,1 mm de profondeur.

15

L'effet positif de l'alliage Pb-Sb est clairement démontré. Toutefois, les faibles traces de corrosion sur la plaque 3 n'étaient pas réparties uniformément mais concentrées sur les zones de la plaque qui avaient été en contact avec les plaques constituées d'autres matériaux. Un peu de Ni, ainsi que des traces de Pb et de Bi ont été retrouvés dans l'urée.

Sur un réacteur d'essai II similaire, dans lequel toutes les plaques correspondaient à la plaque 3 susmentionnée, les joints entre les plaques ont de plus été remplis par coulée avec l'alliage de la même composition que les plaques. Les plaques éliminent alors une quantité de chaleur telle que ce refroidissement rapide empêche l'apparition d'inhomogénéités dans le matériau à l'intérieur des joints. Aucune trace de plomb ni d'antimoine n'a été décelée dans l'urée produite dans ce réacteur. Les plaques présentaient encore moins de corrosion que dans le cas du réacteur I décrit ci-dessus.

Exemple 3

Pour vérifier la résistance à la corrosion, des bandes de test obtenues à partir de plaques dont les compositions sont données dans le tableau 4 ont été plongées pendant six semaines dans de l'acide sulfurique fumant dont la température était de 45°C. Les bandes ont été ensuite retirées, soigneusement rincées et séchées. La résistance à la corrosion a été évaluée à partir de la perte de poids. Un alliage Pb-Bi contenant 3 % de Bi (le matériau usuel dans le procédé de la chambre de plomb) a été utilisé comme matériau de référence.

Tableau 4

Chaque plaque du type Pb-Sb a été conditionnée par trois laminages avec réduction de l'épaisseur de 10 % à chaque passage à une température de 150°C et par un laminage de finition à 125°C et 12 passages avec 1 % de réduction de l'épaisseur à chacun d'entre eux.

20	Pb-Bi	10,0 % de perte
	Pb - 0,1 % de Sb	8,0 %
	0,5 %	6,0 %
	1,0 %	0,2 %
	1,5 %	0,09 %
25	2,5 %	0,06 %
	3,0 %	0,08 %
	5,0 %	0,1 %
	6,0 %	4,0 %

30 Bien que l'alliage contenant 6 % de Sb soit encore très résistant à la corrosion, le matériau est du point de vue mécanique déjà moins approprié pour des utilisations sévères : la corrosion progresse le long des fissures dans le matériau. De telles fissures n'ont pas été observées dans les alliages à faible

35 teneur en Sb.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un alliage de plomb contenant de 1 à 15 % en poids d'antimoine par rapport au poids total de l'alliage, par trempe à une température inférieure à 200°C d'un mélange homogène fondu des métaux constitutifs de l'alliage immédiatement après la coulée.
2. Procédé de fabrication de pièces laminées à partir d'un alliage obtenu conformément à la revendication 1, caractérisé en ce qu'après la trempe l'alliage est soumis à un laminage à une température de 135 à 175°C, l'épaisseur étant réduite de 10 à 20 % à chaque passage, et enfin à un laminage de finition à une température de 20 à 125°C, l'épaisseur étant réduite au total d'au moins 10 % et de 1 à 5 % à chaque passage.
3. Alliage de Pb-Sb susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 1.
4. Pièce laminée en alliage de Pb-Sb ayant une résistance à la traction élevée, cette valeur étant d'au moins 20 MPa, ladite pièce de fonderie étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 2.
5. Pièce laminée en alliage selon la revendication 4 qui, mises à part les impuretés, n'est constituée que de Pb et de Sb.
6. Pièce laminée selon la revendication 5, comprenant au plus 5 % en poids de Sb.
7. Utilisation de pièces laminées selon l'une des revendications 4 à 6 pour la fabrication de parois de réacteur pour installations de productions chimiques.
8. Utilisation de pièces laminées selon l'une des revendications 4 à 6 comme matériau résistant aux agents corrosifs.
9. Utilisation, comme métal anti-friction pour paliers, d'un alliage selon la revendication 3 qui, mises à part les impuretés, est constitué de 84 à 89 % en poids de Pb, 6 à 12 % en poids de Sb et 2 à 8 % en poids de Sn.

Notification

1. Des alliages de plomb contenant de l'antimoine et/ou de l'étain dans les concentrations respectives correspondant à l'alliage revendiqué sont déjà connus par les documents I et II cités dans la demande. De même, la fabrication de tels alliages est décrite par exemple dans les documents I, II et III. En outre, les propriétés intéressantes de tels alliages sont indiquées dans les documents, à savoir la dureté, la résistance à la traction et la résistance à la corrosion (p. ex. contre les acides).
2. Le document III attire déjà l'attention sur la nécessité de la pureté de ces alliages. En outre, il aborde aussi la problématique de la démixtion de tels alliages et propose, pour éviter ces difficultés, de procéder immédiatement après la coulée à une trempe du matériau jusqu'à une température inférieure à 200°C. De plus, le traitement ultérieur d'objets fabriqués à partir de ce matériau, par laminage et laminage de finition à l'intérieur des domaines de température revendiqués et selon les caractéristiques mentionnées dans les revendications, est déjà décrit en détail.
3. Compte tenu de ces faits, le procédé selon les revendications 1 et 2 manque de nouveauté (art. 54(1) et (2) CBE).
4. De plus, le document III aborde la situation où la dureté et la fragilité augmentent avec la teneur en antimoine. Cette situation y est discutée en rapport avec des concentrations en Sb de 1 à 5 % en poids, c'est-à-dire le domaine qui est préféré selon la présente revendication 6. Etant donné que les compositions des alliages de même que les étapes du procédé pour l'amélioration de la dureté et de la résistance à la traction sont identiques, la nouveauté des alliages et des pièces laminées selon les revendications 3 à 6 ne peut pas non plus être reconnue.

5. Le document IV décrit la fabrication d'urée et recommande expressément la mise en oeuvre de réacteurs fabriqués avec des plaques laminées en alliage Pb-Sb. Le document III recommande l'amélioration des propriétés de tels alliages. Pour cette raison, la revendication 7 ne présente visiblement pas d'activité inventive.
6. La revendication 8 ne peut pas non plus être acceptée pour défaut d'activité inventive étant donné que le concept d' "agents corrosifs" englobe, selon l'avis de la division d'examen, tout ce qui déclenche la corrosion et étant donné que les documents I et III divulguent des alliages selon la composition revendiquée, ces alliages présentant une résistance accrue à la corrosion. Pour des alliages de cette nature, le document II attire déjà l'attention sur la résistance aux acides.
7. A toutes fins utiles, votre attention est attirée sur le fait qu'en raison de la non-acceptabilité des revendications 1 à 6 telle qu'exposée plus haut, les revendications 7 à 9 ne pourront probablement plus être considérées comme répondant aux conditions d'unité, au sens de l'article 82 CBE, en cas de suppression desdites revendications 1 à 6.
8. Vous êtes invité à présenter des revendications qui prennent en compte les susdites objections et qui répondent aux exigences de la CBE, notamment en ce qui concerne la nouveauté, l'activité inventive, la clarté, la divulgation initiale et l'unité (art. 54(1) et (2), 56, 84, 123(2) et 82(CBE)).

Vous devrez également indiquer dans votre réponse la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique ainsi que la signification que revêt cette différence, présenter l'invention de façon à rendre compréhensible

non seulement le problème technique à résoudre par rapport à l'état de la technique et la solution trouvée (cf. règle 27(1) c) CBE) mais aussi votre avis concernant la question de l'activité inventive.

Conformément aux directives (C-III, 4.4), une revendication indépendante doit préciser clairement toutes les caractéristiques essentielles nécessaires à la définition de l'invention, ce qui signifie que chaque revendication indépendante doit indiquer toutes les caractéristiques nécessaires à la solution du problème qui est à la base de l'invention.

9. Votre attention est attirée sur le fait que la demande ne peut être modifiée d'une manière telle que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée (art. 123(2) CBE). En conséquence il conviendrait d'indiquer, compte tenu des directives E-II, 1 et C-VI, 5.4, à quel endroit des documents initiaux de la demande les nouvelles caractéristiques des revendications nouvellement formulées trouvent leur base directe et non équivoque.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

(Le document est identique au document I de l'épreuve A)

Depuis longtemps on fabrique des canalisations d'eau en plomb. Ces canalisations peuvent être fabriquées de façon très simple et sûre, elles sont en outre faciles à poser, car on peut aisément les cintrer sans difficulté en fonction des exigences du chantier, et elles peuvent être facilement soudées, ce qui plus tard constitue un avantage en cas de réparation. De surcroît, les tuyaux de plomb sont également utilisés dans les canalisations d'eau en raison du fait qu'il se forme sur les surfaces un revêtement difficilement soluble qui protège le tuyau contre la corrosion.

10

Les canalisations connues présentent néanmoins quelques inconvénients majeurs. Le plomb est très mou, de sorte que la solidité (résistance mécanique) des tuyaux laisse à désirer à long terme. Cet inconvénient est particulièrement sérieux dans le cas des liaisons filetées soumis à des contraintes mécaniques. Le revêtement est détérioré en permanence aux parties des tubes de plomb soumises à des contraintes mécaniques. L'eau potable contient souvent des ions étrangers qui attaquent le revêtement des tuyaux de plomb.

20

C'est la raison pour laquelle, à long terme, l'emploi de tuyaux de plomb pur dans la construction de canalisations d'eau n'est plus admissible.

25 Nous avons constaté à présent que différents alliages de plomb présentent des propriétés fortement améliorées par rapport à ce qui précède et sont non seulement appropriés pour la construction de canalisations d'eau mais conviennent aussi à d'autres utilisations en raison de leur dureté, de leur résistance à la traction et de leur résistance à la corrosion améliorées. A titre d'exemple, on indique simplement leur utilisation comme métal d'imprime-

30

rie, métal anti-friction, toiture ou comme matériau de réparation d'autres matériaux métalliques. Les alliages selon l'invention peuvent être facilement soudés ou peuvent même être utilisés comme matériau de soudure.

5

L'invention a pour objet des alliages de plomb dont la teneur en plomb est d'au moins 80 % en poids, avec au moins un métal d'alliage, sélectionné dans le groupe bismuth, antimoine et étain, en des quantités de 1 à 15 % en poids dans chaque cas. D'autres
10 éléments, p. ex. l'arsenic qui est toxique, devaient être maintenus au-dessous de 0,3 % en poids.

A titre de bons exemples de nos alliages (proportions pondérales) on cite : Pb 95/Bi 5; Pb 89/Sb 11; Pb 97,5/Sb 2,5; Pb 97,5/Bi 2,5;
15 Pb 97,5/Sn 2,5; Pb 89/Sb 7/Sn 4; Pb 86/Sb 9/Sn 5.

Les alliages peuvent être obtenus facilement par fusion des métaux en présence les uns des autres, par dissolution des métaux d'addition dans du plomb fondu ou par mélange des métaux fondus dans le
20 domaine d'environ 400°C. Il s'est souvent avéré avantageux, pour lutter contre l'oxydation, de recouvrir la surface des métaux en fusion d'une masse fondue de protection, constituée de sels à bas point de fusion, qui peut être retirée facilement avant la solidification. Les alliages fondus sont coulés dans des moules où ils
25 se solidifient. Ils peuvent ensuite être transformés de façon traditionnelle en tuyaux ou en plaques.

DOCUMENT II (Etat de la technique)

(Le document est identique au document II de l'épreuve A)

La mise en oeuvre d'acides nécessite des matériaux qui résistent à ces produits. Des essais ont montré que des alliages plomb-antimoine de composition adéquate, qui ont été fabriqués d'une manière particulière, donnent des résultats satisfaisants. Ce
5 nouvel alliage peut remplacer le garnissage habituel recouvert de plomb ou d'émail. La fabrication est très simple : du plomb est fondu dans un creuset fermé hermétiquement ; de l'antimoine est fondu dans un autre récipient se trouvant près du premier. Lorsque
10 l'antimoine a pris une couleur rouge foncé, il est versé dans le plomb sous agitation énergique. On laisse refroidir l'alliage.

Le tableau indique la pression à laquelle peut résister l'alliage pour une épaisseur de paroi déterminée (% = % en poids).

15	Pression en MPa	% Sb	épaisseur en cm
	0,15	1,0	3,0
	0,2	2,0	3,0
	0,2	3,0	2,0
	0,3	4,0	2,0
20	0,5	5,0	2,5
	0,6	6,0	3,0
	0,8	7,0	3,5
	1,0	8,0	4,0

DOCUMENT III (Etat de la technique)

ALLIAGES DE PLOMB-ANTIMOINE

1. Fabrication d'alliages de plomb-antimoine

Les alliages résistants à la corrosion sont fabriqués en mélangeant de l'antimoine au-dessous de son point de fusion dans du plomb liquide ou inversement en ajoutant du plomb à de l'antimoine fondu. D'un autre côté, les constituants des alliages peuvent aussi être fondus séparément, ces masses fondues étant ensuite mélangées l'une avec l'autre.

Le diagramme de constitution Pb-Sb a été récemment revu sur la base d'un examen critique de publications. En conséquence, la température de solidification de l'eutectique devant être prise en considération est de $252 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, sa composition comprenant 11,1 % en poids de Sb.

Etant donné que le plomb peut absorber au maximum 3,45 % en poids de Sb en solution solide, les alliages ayant une faible teneur en Sb ne devraient contenir aucun eutectique. Mais, en réalité, on observe déjà le dépôt de cristaux et de plomb et d'antimoine et de l'eutectique à des teneurs en Sb nettement plus faibles lors du refroidissement normal. Déjà des alliages ayant seulement 0,1 % en poids de Sb présentent cette tendance de façon encore très marquée et présentent par conséquent une structure hétérogène.

...

Une démixtion des deux constituants des alliages antimoine et plomb apparaît lors du refroidissement normal ou retardé des alliages. Cela provoque une forte diminution à la fois de la dureté et de la résistance à la traction. Il est possible d'agir contre une telle démixtion en coulant l'alliage par exemple dans un moule froid et, mieux encore, en procédant à

une trempe immédiatement après la coulée. En ce faisant, il est essentiel que le matériau se solidifie rapidement, de façon à ce que les inhomogénéités évoquées ne puissent se former. Elles sont évitées de façon certaine par trempe au-

5

...

2. Propriétés mécaniques et traitement des matériaux

10

Les propriétés de résistance des alliages de plomb-antimoine, notamment dans le domaine de 1 à 5 % en poids de Sb, dépendent dans une large mesure des antécédents du matériau et de son homogénéité. La nature du traitement préalable peut occasion-

15

20

25

Il résulte de ce qui a été dit ci-dessus que la dureté et la résistance des alliages de Pb-Sb augmentent considérablement lorsque ceux-ci sont trempés après la coulée.

30

Une amélioration supplémentaire de ces propriétés (résistance à la traction supérieure à 30 MPa) peut être obtenue, pour une composition donnée de l'alliage, par un traitement mécanique ultérieur des pièces de fonderie. En particulier, le laminage à température élevée, mais nettement inférieure à la température de ramollissement, c'est-à-dire jusqu'à 170 ou 180°C au

35

maximum, peut être indiqué comme traitement ultérieur approprié. Au cours de ce traitement, les épaisseurs sont habituellement réduites d'environ 15 à 20 % à chaque passage de laminage.

5

D'autres améliorations de ces propriétés peuvent être obtenues par un laminage à froid ou un laminage de finition supplémentaires, c'est-à-dire à des températures de 125°C ou juste au-dessous. En ce faisant, l'épaisseur du produit laminé est de

10

nouveau réduite, la plupart du temps de 10 à 20 %. Ceci doit néanmoins être effectué par petites étapes pour obtenir des surfaces lisses. En règle générale, l'épaisseur est réduite d'environ 1 à 5 % à chaque passage. Il est également à noter

15

que le traitement mécanique ultérieur s'avère d'autant plus difficile que la teneur en Sb est plus élevée, car la dureté et la fragilité s'en trouvent augmentées. Pour de nombreuses applications, cela se traduit par une limite naturelle qui se situe juste au-dessus de l'eutectique. Ainsi, des résistances

20

à la traction jusqu'à 35 MPa peuvent être atteintes et des pressions élevées peuvent être maîtrisées.

...

DOCUMENT IV (Etat de la technique)

- L'urée est un des composés de base pour toute une série de réactions chimiques. Citons simplement pour mémoire la chimie des polymères et ses thermodurcissables ou aussi la polymérisation thermique de l'urée en biuret, triuret, etc., par élimination d'ammoniaque. Souvent, la condition préalable est que l'urée ne contienne autant que possible aucune impureté. C'est pourquoi, l'emploi de matériaux résistants à la corrosion pour les réacteurs a été recommandé en diverses circonstances. Citons, en rapport avec de telles références bibliographiques, le plomb et ses alliages avec de l'étain ou de l'antimoine, ou le verre, ou le nickel et ses alliages avec le cuivre. En règle générale, la préférence est donnée aux métaux en raison de leur meilleure résistance mécanique à la traction et à l'usure.
- L'ammoniaque liquide et l'anhydride carbonique gazeux peuvent être convertis, sous pression et à température élevée, en carbamate d'ammonium. Ce composé peut être décomposé en urée et en eau par voie thermique. Pour obtenir une conversion élevée en urée, on emploie habituellement de l'ammoniaque en quantité très excédentaire, car de cette manière l'équilibre de la réaction dans son ensemble peut être décalé vers la droite :



- Une solution de carbamate d'ammonium, d'ammoniaque liquide et d'anhydride carbonique a été convertie à une température de 190 à 200°C après introduction en continu, et suivant un rapport molaire de l'ammoniac à l'anhydride carbonique de 2,5 - 3, sous une pression de 250 à 300 bars (25 - 30 MPa), dans un réacteur de plaques laminées constituées d'un alliage plomb-antimoine homogène, les joints entre les plaques étant remplis de plomb pur. En raison de la teneur en ammoniaque élevée, une conversion, par rapport au CO₂, de plus de 70 % a été obtenue. Sous l'effet de la détente du mélange réactionnel à 60 - 80 bars après sa sortie du réacteur, la plus grande partie de l'excédent d'ammoniac ainsi que l'eau s'évaporent dans un séparateur à haute pression. Sous l'action d'une détente supplémentaire et d'un chauffage, le carbamate restant est décomposé en ses produits de départ et séparé de l'urée. L'ammoniaque et l'anhydride carbonique récupérés sont recyclés.

Lettre du client

Mesdames, Messieurs,

Compte tenu de la prise de position reçue de l'Office des brevets à l'égard de notre demande de brevet, nous souhaitons porter à votre connaissance que nous ne sommes pas intéressés à poursuivre la demande en ce qui concerne l'utilisation de l'alliage ternaire Pb-Sb-Sn en tant que métal anti-friction étant donné que des recherches supplémentaires ont fait apparaître un certain nombre d'inconvénients en rapport avec l'usure, ces inconvénients faisant que le matériau ne semble plus pouvoir être considéré comme approprié au domaine envisagé pour sa mise en oeuvre.

Compte tenu de ce qu'à présent la mise au point de l'installation de production qui nous a été commandée par notre client est entrée dans sa phase de réalisation, nous vous prions de tout tenter pour que nous obtenions une protection aussi large que possible au moins pour notre installation, en particulier pour le réacteur décrit dans la demande.

Pour le reste, nous faisons confiance à vos connaissances professionnelles pour déterminer jusqu'à quel point il est possible d'argumenter avec succès en vue d'une protection allant au-delà et nous vous prions de prendre les dispositions éventuellement nécessaires à ce égard.

Sentiments distingués.

Reinvent GmbH & Co KG
Société de construction
d'installations de productions