

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. November 2014 (06.11.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/176621 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 11/34 (2006.01) C23C 22/53 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2014/050110
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2014 (29.04.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
A 50294/2013 29. April 2013 (29.04.2013) AT
- (71) Anmelder: VOESTALPINE STAHL GMBH [AT/AT];
voestalpine-Straße 3, A-4020 Linz (AT).
- (72) Erfinder: LUCKENEDER, Gerald; Leitenstr. 11, A-
4812 Pinsdorf (AT). STELLNBERGER, Karl-Heinz;
Hatschekstraße 26, EG/2, A-4020 Linz (AT).
- (74) Anwalt: JELL, Friedrich; Bismarckstraße 9, A-4020 Linz
(AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR SURFACE-TREATING A METALLIC SUBSTRATE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG EINES METALLISCHEN SUBSTRATS

(57) Abstract: The invention relates to a method for surface-treating a metallic substrate, in particular steel plate, using a protective coating on a Zn basis, according to which a chloride-containing solution is applied to the protective coating and as a result an anti-corrosion layer comprising hydrozincite and simonkolleite is formed at least in parts. To increase the corrosion resistance of the protective coating and to improve the process sequence and reproducibility of the method, the invention proposes reacting the protectively coated substrate with the solution which, using an acid, is adjusted to a pH of 4 to 6 and contains 1.8 to 18.5% by weight chloride, so as to increase the proportion of simonkolleite in relation to the proportion of hydrozincite in the anti-corrosion layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats, insbesondere Stahlblechs, mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis, bei dem auf diese Schutzbeschichtung eine chloridhaltige Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit und Simonkolleite, ausgebildet wird. Um die Korrosionsfestigkeit der Schutzbeschichtung zu erhöhen bzw. um das Verfahren hinsichtlich Ablauf und Reproduzierbarkeit zu verbessern, wird vorgeschlagen, dass das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung zur Ausbildung eines gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhten Simonkolleitanteils in der Korrosionsschutzschicht reagiert.

WO 2014/176621 A1

Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats, insbesondere Stahlblechs, mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis, bei dem auf diese Schutzbeschichtung eine chloridhaltige Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit und Simonkolleit, ausgebildet wird.

Stand der Technik

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Stahlblech mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg Basis zu versehen, um damit die Korrosionsbeständigkeit des Stahlblechs zu erhöhen. Überraschend zeigten diese schutzbeschichteten Stahlbleche dennoch eine vergleichsweise stark schwankende Korrosionsbeständigkeit.

Zu diesen schutzbeschichteten Stahlblechen durchgeführte Korrosionstests nach DIN EN ISO 9227 (NSS) - unter Verwendung einer wässrigen, 5%-igen NaCl Lösung, pH-Wert-reguliert mit NaOH - zeigten die Ausbildung einer Korrosionsschicht mit Hydrotalcit, Hydrozinkit und Simonkolleit als Bestandteile („XPS investigation on the surface chemistry of corrosion products on ZnMgAl-coated steel“, Duchoslav et al., AOFA 2012). In der Korrosionsschicht lag die Konzentration von Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ deutlich über jener von Simonkolleit $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zudem fand sich in der Korrosionsschicht Hydrotalcit $(\text{Zn},\text{Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Von

Simonkolleit ist zudem bekannt, eine gegenüber Hydrozinkit erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufzuweisen.

Zur Erhöhung der Konzentration an Simonkolleit schlägt die WO2012/091385A2 vor, die Gewichtsverhältnisse von Al und Mg in der Schutzbeschichtung auf Zn-Basis so einzustellen, dass sich die Ausbildung von Simonkolleit bei einer Korrosion erleichtert. Vorgeschlagen wird, dass bei der Schutzbeschichtung der Quotient von Al zu (Mg+Al) in einen Bereich von 0,38 bis 0,48 liegen soll. Nachteilig verursachen derartige Kompositionsvorschriften allerdings einen vergleichsweise hohen Aufwand, insbesondere wenn Schutzbeschichtungen mit Hilfe eines Schmelztauchverfahrens auf ein Blech aufgetragen werden sollen – die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist also nur schwer zu gewährleisten. Außerdem führen derartige Vorschriften meist lediglich zu einem Kompromiss zwischen einerseits verbessertem Korrosionsverhalten auf der einen und unerwünschten Änderungen mechanischer, chemischer und/oder elektrischer Eigenschaften auf der anderen Seite. Die Verwendbarkeit des auf diese Weise schutzbeschichteten Blechs kann dadurch deutlich eingeschränkt sein.

Zudem zeigen die JP 01127683A, die JP 04165082A und die JP 2011168855A bei Stahlblechen Beschichtungen, die Zn, Mg und/oder Al beinhalten.

Darstellung der Erfindung

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ausgehend vom eingangs geschilderten Stand der Technik ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines mit einer auf Zn-Basis schutzbeschichteten Blechs derart zu verändern, dass die Korrosionsfestigkeit erhöht, deren Schwankungsbreite verringert und dessen Herstellung beschleunigt wird. Zudem soll eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens gewährleistet werden und das Verfahren unabhängig von der Zusammensetzung der Schutzbeschichtung auf Zn-Basis anwendbar sein.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, dass das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung zur Ausbildung eines gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhten Simonkolleitanteils in der Korrosionsschutzschicht reagiert.

Reagiert das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung, kann damit eine besonders vorteilhafte Korrosionsschutzschicht auf der Schutzbeschichtung erreicht werden. Diese erfindungsgemäße, insbesondere auch wasserbasierende, Lösung kann nämlich die Ausbildung von Simonkolleit an der behandelten bzw. korrodierten Oberfläche der Schutzbeschichtung erheblich begünstigen. Insbesondere kann die Zusammensetzung der Korrosionsschutzschicht derart in eine Richtung beeinflusst werden, dass sich in dieser stets ein gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhter Simonkolleitanteil ausbildet. Dadurch kann sicher mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit des schutzbeschichteten Substrats gerechnet werden. Zudem kann dieses gerichtete Behandeln bzw. Ankorrodieren der Schutzbeschichtung unabhängig von der Zusammensetzung einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis durchgeführt werden - jegliche Kompositionen sind hinsichtlich ihrer Korrosionsfestigkeit also verbesserbar. Ein universell anwendbares und reproduzierbares Verfahren kann also zur Verfügung gestellt werden, bei dem der Einfluss eines Schmelztauchverfahrens auf Korrosionsfestigkeit bzw. dessen Schwankungsbreite hinsichtlich der Schichtdicke deren Durchgängigkeit und Zusammensetzung erheblich vermindert werden kann.

Besonders aber kann sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsfestigkeit auszeichnen, wenn die Schutzbeschichtung eine Zn-Al-Mg-Basis aufweist, auf welche die Chlorid aufweisende Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit, Simonkolleit und Hydrotalcit, ausgebildet wird. Dadurch kann ermöglicht werden, mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit,

Simonkolleit und Hydrotalcit, auszubilden. Deren gegenüber Korrosion anfälligen und oberflächlichen intermetallischen Phasen können mit Simonkolleit nämlich ergänzt und korrosionsfester werden. Zudem bildete sich dadurch eine vergleichsweise kompakte Oberflächenbeschichtung aus, was wiederum zu einer erhöhten mechanischen Festigkeit der Schutzbeschichtung führen kann. In weiterer Folge kann die dadurch erreichte verbesserte Anbindbarkeit für weitere Schichten, zum Beispiel Lacken oder dergleichen, an dieser Schutzbeschichtung genutzt werden. Hinzu kommt, dass aufgrund des erhöhten Chloridanteils der Lösung die Herstellung der in der Korrosionsbeständigkeit verbesserten Schutzbeschichtung beschleunigt und damit das Verfahren vergleichsweise schnell durchgeführt werden kann.

Als besonders vorteilhaft hat sich eine Lösung erwiesen, die 5 bis 30 Gew.-% NaCl aufweist. Diese ist nicht nur kostengünstig und einfach herzustellen, sie hat auch positiven verfahrenstechnischen Einfluss. Besonders gut können sich 5 bis 10 Gew.-% NaCl eignen, um für einen für das Verfahren ausreichend hohen Chloridanteil in der Lösung zu sorgen.

Wird der pH-Wert der Lösungen mit HCl eingestellt, kann damit nicht nur die Aktivierung der Korrosionsreaktion in Richtung vornehmlicher Ausbildung von Simonkolleit beschleunigt werden, sondern auch die Zusammensetzung der Lösung hinsichtlich der Anzahl Ihrer Komponenten unverändert bleiben. Dies kann sich positiv auf die Reproduzierbarkeit des Verfahrens auswirken.

Als besonders vorteilhaft kann sich herausstellen, wenn die, auf die Schutzbeschichtung aufgebrachte Lösung aus Wasser, NaCl und HCl besteht. Selbstverständlich kann diese Lösung auch noch herstellungsbedingt unvermeidliche Verunreinigungen aufweisen. Diese – damit einfach herzustellende - Lösung konnte sich insbesondere bei der Reaktion mit einer Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung als vorteilhaft herausstellen, bei welcher sich ein Anteil an Simonkolleit von über 80% in den behandelten Bereichen der Schutzbeschichtung bildete.

Ein vergleichsweise hoher Anteil an Simonkolleit kann sichergestellt werden, indem die Lösung maximal 20 Minuten lang mit der Beschichtung reagiert. Selbst bei dieser relativ kurzen Reaktionszeit kann das erfindungsgemäße Verfahren einen besonders schnellen Ablauf sicherstellen und sich in weiterer Folge auch für industrielle Zwecke eignen.

Die Reaktionszeit der Lösung mit der Schutzbeschichtung kann noch weiter vermindert werden, wenn das metallische Substrat bei der Reaktion mit der Lösung anodisch aufgeladen wird.

Wird die Temperatur der Lösung auf einen Bereich von 30 bis 60 Grad Celsius eingestellt, kann die Ausbildung von Simonkolleit begünstigt und damit das Verfahren weiter beschleunigt werden.

Besonders auszeichnen kann sich die Erfindung bei Schutzbeschichtungen auf Zn-Basis, die mit Hilfe eines Schmelztauchverfahrens auf das Blech aufgebracht - also auf dem Blech erzeugt - werden. Bekannte Parameterschwankungen des Schmelztauchverfahrens, welche Einfluss auf die Korrosionsfestigkeit der damit ausgebildeten Schutzbeschichtung haben können, sind damit nämlich ausgleichbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher besonders reproduzierbar höchsten Korrosionsschutz an Blechen sicherstellen.

Bildet die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 150nm bis 1,5µm aus, kann sich eine ausreichend kompakte Reaktionsschicht mit Simonkolleit ergeben, um damit reproduzierbar die Korrosionsbeständigkeit des schutzbeschichteten Substrats zu erhöhen.

Die chemische Beständigkeit der Schutzbeschichtung auf Zn-Basis kann weiter erhöht werden, wenn die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Kor-

rosionsschutzschicht mit einem Anteil von mindestens 80%, insbesondere von mindestens 90%, Simonkolleite ausbildet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sich insbesondere bei einer Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung auszeichnen, bei der der Quotient von Al / (Al+Mg) im Bereich von 0,5 bis 1,0 liegt, insbesondere wenn der Quotient von Al / (Al+Mg) 0,5 beträgt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Im Folgenden wird die Erfindung beispielsweise anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Zum Nachweis der erzielten verbesserten Korrosionsbeständigkeit wurden zwei mit Zn-Al-Mg beschichtete Stahlbleche erfindungsgemäß mit einer aus NaCl, HCl und Wasser samt unvermeidlichen herstellungsbedingten Verunreinigungen bestehenden Lösung oberflächenbehandelt und mit einem Zn-Al-Mg beschichteten Stahlblech ohne erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung verglichen. Der Quotient von Al / (Al+Mg) der Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung Bereich ist auf 0,5 eingestellt.

Die untersuchten schutzbeschichteten Stahlbleche sind in der Tabelle 1 angeführt.

	Zusammensetzung der Lösung	Simonkolleite	Hydrozinkit	Hydrotalcit
1	keine Behandlung	undefiniert / variabel		
2	5% NaCl mit einem pH Wert von 4-5	90%	5%	5%
3	10% NaCl mit einem pH Wert von 5	90%	5%	5%

Tabelle 1: Übersicht zu den untersuchten schutzbeschichteten Stahlblechen 1, 2, 3

Die mit der erfindungsgemäßen Lösung behandelten schutzbeschichteten Bleche zeigten jeweils kompakte Korrosionsschutzschichten mit Schichtdicken im Bereich von 150nm bis 1,5µm.

Eine erhöhte Korrosionsfestigkeit der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung konnte beim schutzbeschichteten Stahlblech 2 bereits nach 10 Minuten und einer Temperatur der Lösung in der Höhe von 30 Grad Celsius erreicht werden, wobei bei der Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine anodische Belastung (20V, 50Am⁻²) angelegt wurde.

Dieselbe erhöhte Korrosionsfestigkeit der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung konnte beim schutzbeschichteten Stahlblech 3 nach 20 Minuten und einer Temperatur der Lösung in der Höhe von 60 Grad Celsius erreicht werden. Auf eine anodische Belastung der Schutzbeschichtung konnte hierbei verzichtet werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats, insbesondere Stahlblechs, mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis, bei dem auf diese Schutzbeschichtung eine chloridhaltige Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit und Simonkolleit, ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung zur Ausbildung eines gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhten Simonkolleitanteils in der Korrosionsschutzschicht reagiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzbeschichtung eine Zn-Al-Mg-Basis aufweist, auf welche die Chlorid aufweisende Lösung aufgebracht wird und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit, Simonkolleit und Hydrotalcit, ausgebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, NaCl aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Lösungen mit HCl eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die, auf die Schutzbeschichtung aufgebrachte Lösung aus Wasser, NaCl und HCl besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung maximal 20 Minuten lang mit der Beschichtung reagiert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Substrat bei der Reaktion mit der Lösung anodisch aufgeladen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Lösung auf einen Bereich von 30 bis 60 Grad Celsius eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzbeschichtung auf Zn-Basis mit Hilfe eines Schmelztauchverfahrens auf das Blech aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 150nm bis 1,5µm ausbildet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einem Anteil von mindestens 80%, insbesondere von mindestens 90%, Simonkollekt ausbildet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung der Quotient von $\text{Al} / (\text{Al} + \text{Mg})$ im Bereich von 0,5 bis 1,0 liegt, vorzugsweise 0,5 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2014/050110A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25D11/34 C23C22/53
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)
C25D 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, COMPENDEX, INSPEC, 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	KEPPERT T A ET AL: "Influence of the pH value on the corrosion of Zn-Al-Mg hot-dip galvanized steel sheets in chloride containing environments", NACE INTERNATIONAL - CORROSION 2012 CONFERENCE & EXPO; 11-15 MARCH 2012, SALT LAKE CITY, UT [US], vol. NACE-2012-1493, 1 March 2012 (2012-03-01), pages 1-15, XP055130631, NACE International, Houston, TX [US] the whole document ----- -/--	1-12



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

22 July 2014

Date of mailing of the international search report

29/07/2014

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

Hoyer, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2014/050110

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YOO J D ET AL: "The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel", CORROSION SCIENCE, vol. 70, 7 November 2012 (2012-11-07), pages 1-10, XP055129870, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/j.corsci.2012.10.024 the whole document	1-12
A	----- WO 2010/057001 A2 (ENTHONE [US]; ELBICK DANICA [DE]; PRINZ DR ULRICH [DE]; KÖNIGSHOFEN D) 20 May 2010 (2010-05-20) paragraph [0019] -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2014/050110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010057001 A2	20-05-2010	CN 102282296 A	14-12-2011
		EP 2186928 A1	19-05-2010
		EP 2189553 A1	26-05-2010
		EP 2366041 A2	21-09-2011
		JP 2012508821 A	12-04-2012
		KR 20110084529 A	25-07-2011
		US 2011272284 A1	10-11-2011
		WO 2010056386 A1	20-05-2010
		WO 2010057001 A2	20-05-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C25D11/34 C23C22/53
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C25D C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KEPPERT T A ET AL: "Influence of the pH value on the corrosion of Zn-Al-Mg hot-dip galvanized steel sheets in chloride containing environments", NACE INTERNATIONAL - CORROSION 2012 CONFERENCE & EXPO; 11-15 MARCH 2012, SALT LAKE CITY, UT [US], Bd. NACE-2012-1493, 1. März 2012 (2012-03-01), Seiten 1-15, XP055130631, NACE International, Houston, TX [US] das ganze Dokument ----- -/--	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, Wolfgang

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YOO J D ET AL: "The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel", CORROSION SCIENCE, Bd. 70, 7. November 2012 (2012-11-07), Seiten 1-10, XP055129870, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/j.corsci.2012.10.024 das ganze Dokument -----	1-12
A	WO 2010/057001 A2 (ENTHONE [US]; ELBICK DANICA [DE]; PRINZ DR ULRICH [DE]; KÖNIGSHOFEN D) 20. Mai 2010 (2010-05-20) Absatz [0019] -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2014/050110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2010057001	A2	20-05-2010	CN	102282296	A		14-12-2011	
			EP	2186928	A1		19-05-2010	
			EP	2189553	A1		26-05-2010	
			EP	2366041	A2		21-09-2011	
			JP	2012508821	A		12-04-2012	
			KR	20110084529	A		25-07-2011	
			US	2011272284	A1		10-11-2011	
			WO	2010056386	A1		20-05-2010	
			WO	2010057001	A2		20-05-2010	
