

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 octobre 2013 (31.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/160567 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 2/06 (2006.01) C23C 22/06 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050910

(22) Date de dépôt international :
25 avril 2012 (25.04.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ARCE-
LORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO,
S.L. [ES/ES]; CL/Chavarri, 6, E-48910 Sestao (ES).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MACHADO
AMORIM, Tiago [BR/FR]; Résidence clos Margaux 28,
chemin des vigneron, F-57070 Metz (FR). RICHARD,
Joëlle [FR/FR]; 13, quai de la Canardière, F-60500 Chan-
tilly (FR). JACQUESON, Eric [FR/FR]; 2, rue du stade
Bat. B3, F-57050 Longeville Les Metz (FR). LHERME-
ROULT, Audrey [FR/FR]; 43, rue du XXème corps amé-
ricain, F-57000 Metz (FR). FELTIN, Pascale [FR/FR]; 1,
Impasse Remponot, F-57850 Saint Privat La Montagne
(FR). LEMAIRE, Jean-Michel [FR/FR]; 140, Parc de la
Garenne, F-60870 Villers Saint Paul (FR). ALLELY,
Christian [FR/FR]; 30, rue de l'Aubépine, F-57000 Metz
(FR). DIEZ, Luc [FR/FR]; 9, rue Grosdidier de Matons, F-
57070 Metz (FR). MATAIGNE, Jean-Michel [BE/FR]; 3,
square de Thiers, F-60300 Senlis (FR).

(74) Mandataires : DOMENEGO, Bertrand et al.; 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, 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, 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.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A PRE-LACQUERED METAL SHEET HAVING ZN-AL-MG COATINGS, AND CORRESPONDING METAL SHEET

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE TÔLE PRÉLAQUÉE À REVÊTEMENTS ZNALMG ET TÔLE CORRESPONDANTE.

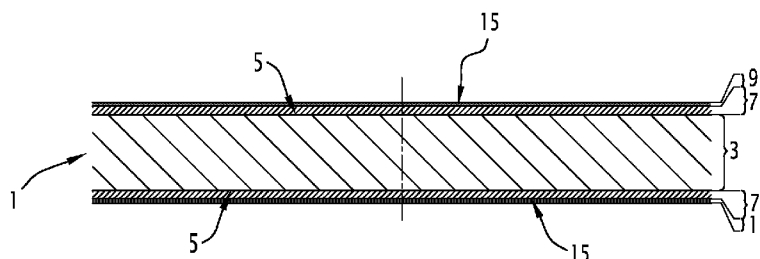


FIG. 1

(57) Abstract : The method comprises at least the following steps: providing a steel substrate (3) having two faces (5), depositing a metal coating (7) on each face (5) by quenching the substrate (3) in a hot bath, cooling the metal coatings (7), altering the magnesium hydroxide or magnesium oxide layers formed on the outer surfaces (15) of the metal coatings (7), and painting the outer surfaces (15) of the metal coatings (7) in order to cover each with a film of paint (9, 11).

(57) Abrégé : Ce procédé comprend au moins des étapes de : - fourniture d'un substrat (3) en acier présentant deux faces (5), - dépôt d'un revêtement métallique (7) sur chaque face (5) par trempe du substrat (3) dans un bain chaud, - refroidissement des revêtements métalliques (7), - altération de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium formées sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7), - mise en peinture des surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7) pour les recouvrir chacune d'un film de peinture (9, 11).



WO 2013/160567 A1



(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, MD, 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))

Procédé de réalisation d'une tôle prélaquée à revêtements ZnAlMg et tôle correspondante

La présente invention est relative à une tôle comprenant un substrat en acier
5 présentant deux faces revêtues chacune par un revêtement métallique comprenant du zinc, du magnésium et de l'aluminium et par un film de peinture.

De telles tôles sont communément désignées comme étant « prélaquées » et elle sont par exemple destinées au domaine électroménager ou à la construction.

L'ensemble du procédé de réalisation de telles tôles étant assuré par le
10 sidérurgiste, les coûts et les contraintes liés à la mise en peinture chez les utilisateurs sont diminués.

Les revêtements métalliques comprenant essentiellement du zinc et de l'aluminium en faible proportion (typiquement de l'ordre de 0,1% en poids) sont traditionnellement utilisés pour leur bonne protection contre la corrosion. Ces revêtements
15 métalliques sont à présent concurrencés notamment par les revêtements comprenant du zinc, du magnésium et de l'aluminium.

De tels revêtements métalliques seront globalement désignés ici sous le terme de revêtements zinc- aluminium- magnésium ou ZnAlMg.

L'ajout de magnésium augmente nettement la résistance à la corrosion de ces
20 revêtements, ce qui peut permettre de réduire leur épaisseur ou d'augmenter la garantie de protection contre la corrosion dans le temps.

Un but de l'invention est de proposer un procédé qui permette de réaliser des tôles prélaquées à revêtements ZnAlMg, ces tôles ayant une résistance à la corrosion encore accrue.

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

Le procédé peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 22, prises isolément ou en combinaison.

L'invention a également pour objet une tôle selon la revendication 23.

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et
30 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 obtenue par un procédé selon l'invention, et
- les figures 2 et 3 montrent des résultats d'analyse par spectroscopie XPS des surfaces extérieures des revêtements métalliques.

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. Les revêtements 7 sont recouverts respectivement d'un film supérieur de peinture 9 et d'un film inférieur de peinture 11.

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.

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

Le revêtement 7 comprend du zinc, de l'aluminium et du magnésium. On préfère en particulier que le revêtement 7 comprenne entre 0,1 et 10% en poids de magnésium et entre 0,1 et 20% en poids d'aluminium.

De préférence encore, le revêtement 7 comprend plus de 0,3% en poids de magnésium voire entre 0,3% et 4% en poids de magnésium et/ou entre 0,5 et 11% voire entre 0,7 et 6% en poids d'aluminium.

De préférence, le rapport massique Mg/Al entre le magnésium et l'aluminium dans le revêtement 7 est inférieur ou égal à 1, voire strictement inférieur à 1, voire strictement inférieur à 0,9.

Les films de peinture 9 et 11 sont par exemple à base de polymères. Ces polymères peuvent être des polyesters ou des dérivés halogénés de polymères vinyliques tels que des plastisols, PVDF....

Les films 9 et 11 ont typiquement des épaisseurs comprises entre 1 et 200 μm .

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

L'installation utilisée peut comprendre une seule et même ligne ou par exemple deux lignes différentes pour réaliser respectivement les revêtements métalliques et la mise en peinture. Dans le cas où deux lignes différentes sont utilisées, elles peuvent être situées sur le même site ou sur des sites distincts. Dans la suite de la description, on considérera à titre d'exemple une variante où deux lignes distinctes sont utilisées.

Dans une première ligne de réalisation des revêtements métalliques 7, on utilise un substrat 3 obtenu par exemple par laminage à chaud puis à froid. Le substrat 3 est sous forme d'une bande que l'on fait défiler dans un bain chaud pour déposer les revêtements 7 par trempé à chaud.

Le bain est un bain de zinc fondu contenant du magnésium et de l'aluminium. Le bain 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 ductilité ou l'adhésion des revêtements 7 sur le substrat 3. L'homme du métier qui connaît leurs effets sur les caractéristiques des revêtements 7 saura les employer en fonction du but complémentaire recherché. Le bain peut enfin contenir des éléments résiduels provenant des lingots d'alimentation ou résultant du passage du substrat 3 dans le bain, tels que du fer à une teneur allant jusqu'à 5% en poids et généralement comprise entre 2 et 4% en poids.

Après dépôt des revêtements 7, le substrat 3 est par exemple essoré au moyen de buses projetant un gaz de part et d'autre du substrat 3.

On laisse ensuite refroidir les revêtements 7 de façon contrôlée.

La bande ainsi traitée peut ensuite être soumise à une étape dite de skin-pass qui permet de l'écrouir et lui conférer une rugosité facilitant sa mise en forme ultérieure.

La bande peut éventuellement être bobinée avant d'être envoyée vers une ligne de prélaquage.

Les surfaces extérieures 15 des revêtements 7 y sont soumises éventuellement à une étape de dégraissage, par exemple par application d'une solution alcaline sur les surfaces extérieures 15, et éventuellement à une étape de traitement de surface pour augmenter l'adhérence de la peinture et la résistance à la corrosion.

Une telle étape de traitement de surface comprend l'application sur les surfaces extérieures 15 d'une solution de traitement de surface permettant de créer ou déposer sur les surfaces extérieures 15 des couches (non-représentées). Dans certaines variantes, cette solution de traitement de surface est une solution de conversion.

Les éventuelles étapes de dégraissage et de traitement de surface peuvent comprendre d'autres sous-étapes de rinçage, de séchage....

La mise en peinture peut ensuite être réalisée par exemple par dépôt de deux couches de peintures successives, à savoir une couche de primaire et une couche de finition ce qui est généralement le cas pour réaliser le film supérieur 9, ou par dépôt d'une couche de peinture unique, ce qui est généralement le cas pour réaliser le film inférieur 11. D'autres nombres de couches peuvent être utilisés dans certaines variantes.

Le dépôt des couches de peinture est assuré par exemple par des vernisseurs à rouleaux.

Chaque dépôt d'une couche de peinture est généralement suivi d'une étape de cuisson dans un four.

La tôle 1 ainsi obtenue peut à nouveau être bobinée avant d'être découpée, éventuellement mise en forme et assemblée avec d'autres tôles 1 ou d'autres éléments par des utilisateurs.

Les inventeurs ont montré que l'utilisation d'une étape d'altération d'une couche d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium présente à la surface extérieure 15 de chaque revêtement 7 permet d'améliorer la résistance à la corrosion de la tôle 1, et notamment de limiter le phénomène de cloquage des films de peinture 9 et 11 lorsque la

On entend ici par couche d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium, une couche pouvant contenir des molécules de type Mg_xO_y , ou des molécules de type $Mg_x(OH)_y$, ou encore un mélange de ces deux types de molécules.

En effet, des analyses par spectroscopie XPS (X ray Photoemission Spectroscopy) des surfaces extérieures 15 des revêtements 7 ont fait apparaître la présence prépondérante d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium avant la mise en peinture, même lorsque les revêtements 7 ont des teneurs en aluminium et en magnésium similaires.

Pourtant, dans les revêtements habituels comprenant essentiellement du zinc et de l'aluminium en faible proportion, les surfaces extérieures des revêtements métalliques sont recouvertes d'une couche d'oxyde d'aluminium, malgré la teneur en aluminium très faible. Pour des teneurs similaires en magnésium et en aluminium, on se serait donc attendu à trouver de manière prépondérante de l'oxyde d'aluminium.

La spectroscopie XPS a aussi été employée pour mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium présentes sur les surfaces extérieures 15 avant leur mise en peinture. Il apparaît que ces couches ont une épaisseur de quelques nm.

On notera que ces analyses par spectroscopie XPS ont été effectuées sur des échantillons de tôles 1 qui n'avaient pas été soumis à des environnements corrosifs. La formation des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium est donc liée au dépôt des revêtements 7.

Les figures 2 et 3 illustrent respectivement les spectres des éléments pour les niveaux d'énergie C1s (courbe 17), O1s (courbe 19), Mg1s (courbe 21), Al2p (courbe 23) et Zn2p3 (courbe 25) lors d'une l'analyse par spectroscopie XPS. Les pourcentages atomiques correspondants sont portés en ordonnée et la profondeur d'analyse en abscisse.

L'échantillon analysé sur la figure 2 correspond à des revêtements 7 comprenant 3,7% en poids d'aluminium et 3% en poids de magnésium et soumis à une étape classique de skin-pass tandis que l'échantillon de la figure 3 n'a pas été soumis à une telle étape.

Sur ces deux échantillons, on peut estimer d'après les analyses par spectroscopie XPS que l'épaisseur des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium est d'environ 5 nm.

Il apparaît ainsi que ces couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium ne sont pas retirées par les étapes de skin-pass classiques, ni d'ailleurs par les traitements de surface classiques.

Selon l'invention, le procédé de réalisation de la tôle 1 comprend, avant la mise en peinture, au moins une étape d'altération de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium présentes sur les surfaces extérieures 15 des revêtements 7.

Une telle étape d'altération peut intervenir avant ou pendant l'étape de traitement de surface. Elle peut intervenir par exemple sur la ligne de réalisation des dépôts 7 ou sur la ligne de prélaquage.

Une telle étape d'altération peut comprendre l'application d'une solution acide, par exemple avec un pH compris entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 3,5 et de préférence encore entre 1 et 3, sur les surfaces extérieures 15. Cette solution peut comprendre par exemple de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique.

La durée d'application de la solution acide peut être comprise entre 0,2 s et 30 s, et de préférence entre 0,2 s et 15 s, et de préférence encore entre 0,5 s et 15 s, en fonction du pH de la solution, du moment et de la manière où elle est appliquée.

Cette solution peut être appliquée par immersion, aspersion ou tout autre système. La température de la solution peut par exemple être la température ambiante ou une toute autre température et des étapes ultérieures de rinçage et de séchage peuvent être utilisées.

Si une étape de dégraissage est utilisée, elle intervient avant ou après l'étape d'application de la solution acide. L'éventuelle étape de dégraissage et l'étape d'application de la solution acide interviennent avant l'éventuelle étape de traitement de surface.

Dans une variante, l'étape d'application de la solution acide et l'étape de traitement de surface sont confondues.

Dans ce dernier cas, c'est la solution de traitement de surface employée qui est acide. Dans ce cas notamment, le pH peut être strictement supérieur à 3, notamment si la solution de traitement de surface est appliquée à une température supérieure à 30 °C.

L'application d'une solution acide peut être remplacée et/ou renforcée par l'application d'efforts mécaniques adaptés sur les surfaces extérieures 15 des revêtements métalliques 7.

De tels efforts mécaniques peuvent être appliqués par une planeuse, un laminoir, par exemple de skin pass, des dispositifs de brossage, de grenaillage ...

Ces efforts mécaniques peuvent avoir pour fonction d'altérer du fait de leur seule action des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium. Ainsi, les dispositifs de brossage et de grenaillage peuvent enlever tout ou partie de ces couches.

De même, une planeuse ou un laminoir peuvent être réglés pour déformer la tôle qui la traverse suffisamment pour créer des fissures dans les couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium.

Dans le cas où l'application d'efforts mécaniques est combinée à l'application d'une solution acide, les efforts mécaniques seront appliqués de préférence avant la solution acide ou alors qu'elle est présente sur les surfaces extérieures pour favoriser l'action de la solution acide.

Dans ce cas, les efforts mécaniques peuvent être moins intenses et n'ont pas nécessairement à altérer intégralement en eux-mêmes les couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium.

La solution acide peut alors être appliquée dans la planeuse ou dans le laminoir, par exemple en tant que solution de laminage.

Lorsqu'une solution acide est utilisée en combinaison avec l'application d'efforts mécaniques, le pH de la solution acide peut être plus élevé et notamment supérieur à 3.

On a soumis des échantillons des tôles 1 obtenues par un procédé selon l'invention, c'est-à-dire avec une étape d'altération des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium présents sur les revêtements métalliques, et des tôles obtenues classiquement à des tests de résistance à la corrosion. Il apparaît que les tôles 1 obtenues par un procédé selon l'invention présentent une meilleure résistance à la corrosion.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une tôle (1) présentant deux faces (5) revêtues chacune par un revêtement métallique (7) comprenant du zinc, de l'aluminium et du magnésium et par
5 un film de peinture (9,11), les revêtements métalliques (7) comprenant entre 0,1 et 20% en poids d'aluminium et entre 0,1 et 10% en poids de magnésium, le procédé comprenant au moins des étapes de :
 - fourniture d'un substrat (3) en acier présentant deux faces (5),
 - dépôt d'un revêtement métallique (7) sur chaque face (5) par trempe du substrat (3)
10 dans un bain chaud,
 - refroidissement des revêtements métalliques (7),
 - altération de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium formées sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7),
 - mise en peinture des surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7) pour les
15 recouvrir chacune d'un film de peinture (9,11).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les revêtements métalliques (7) comprennent entre 0,3 et 10% en poids de magnésium.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les revêtements métalliques (7) comprennent entre 0,3 et 4% en poids de magnésium.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les revêtements métalliques (7) comprennent entre 0,5 et 11% en poids d'aluminium.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les revêtements métalliques (7) comprennent entre 0,7 et 6% en poids d'aluminium .
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel les revêtements métalliques (7)
25 comprennent entre 1 et 6% en poids d'aluminium.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport massique entre le magnésium et l'aluminium dans les revêtements métalliques (7) est inférieur ou égal à 1, de préférence strictement inférieur à 1 et de préférence strictement inférieur à 0,9.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le procédé comprenant en outre une étape de dégraissage par application d'une solution alcaline sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le procédé comprenant en outre une étape de traitement de surface par application d'une solution de traitement de
35 surface sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'altération comprend l'application d'une solution acide sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la solution acide est appliquée pendant une durée comprise entre 0,2 s et 30 s sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la solution acide est appliquée pendant une durée comprise entre 0,2 s et 15 s sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la solution acide est appliquée pendant une durée comprise entre 0,5 s et 15 s sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).
14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, dans lequel la solution acide a un pH compris entre 1 et 4.
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la solution acide a un pH compris entre 1 et 3,5.
16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la solution acide a un pH compris entre 1 et 3.
17. Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, dans lequel la solution acide est une solution de traitement de surface acide.
18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel la solution de traitement de surface acide est une solution acide de conversion.
19. Procédé selon l'une des revendications 9 à 18, dans lequel des efforts mécaniques sont appliqués sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7) avant application de la solution acide ou alors que la solution acide est présente sur les surfaces extérieures (15).
20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel les efforts mécaniques sont appliqués par passage de la tôle (1) dans une planeuse ou dans un laminoir.
21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'altération comprend l'application d'efforts mécaniques sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).
22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel l'étape d'altération comprend l'application d'efforts mécaniques sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7) pour fissurer les couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium.

23. Tôle (1) présentant deux faces (5) revêtues chacune par un revêtement métallique (7) comprenant du zinc, de l'aluminium et du magnésium et par un film de peinture (9,11), les revêtements métalliques (7) comprenant entre 0,1 et 20% en poids d'aluminium et entre 0,1 et 10% en poids de magnésium, la tôle pouvant être réalisée par un procédé
- 5 selon l'une des revendications précédentes.

1/1

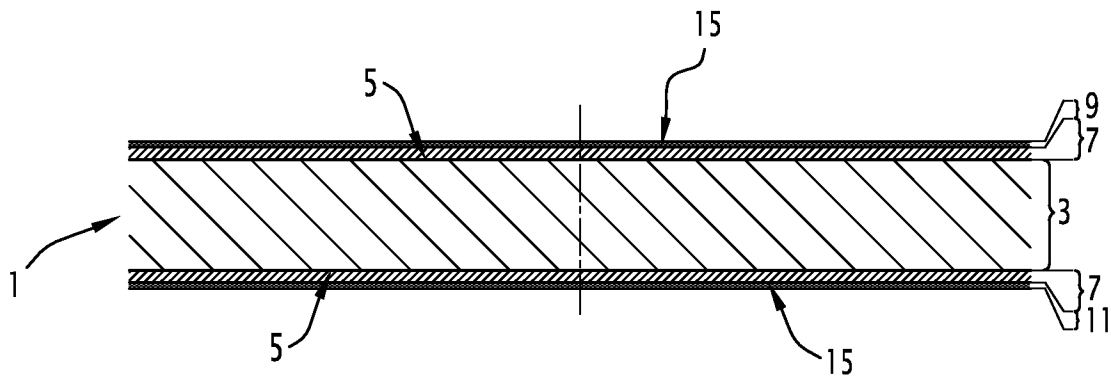


FIG.1

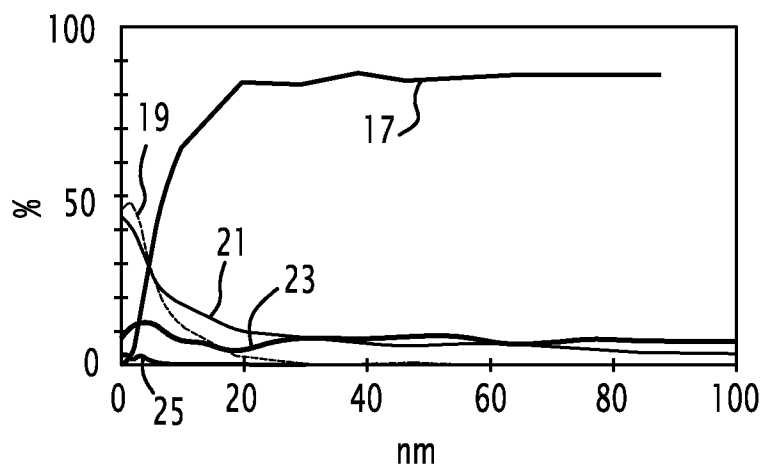


FIG.2

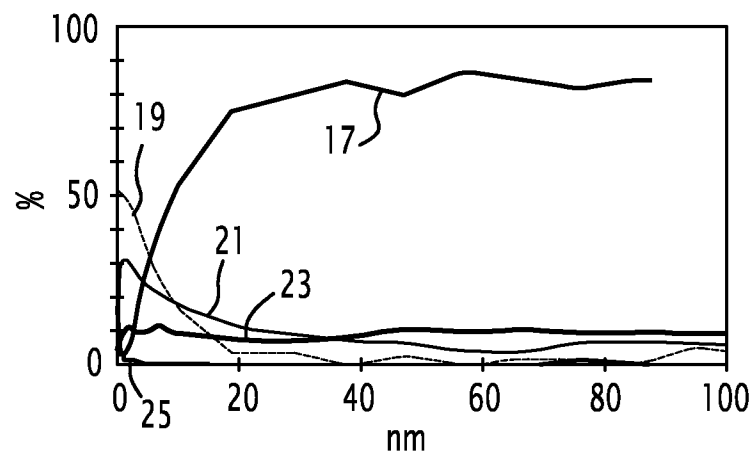


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C2/06 C23C2/26 C23C22/06
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	JP 2007 131906 A (NIPPON STEEL CORP) 31 May 2007 (2007-05-31) paragraphs [0004], [0009], [0014], [0-21], [0026], [0028], [0032], [0038] - [0047], [0050] - [0056] -----	1-23
X	EP 1 466 994 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 13 October 2004 (2004-10-13) example 2; tables 2,3 -----	1-7,9-23
X	EP 1 199 376 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 24 April 2002 (2002-04-24) claims 1,15,16; examples 1-18 -----	1-18,23



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

26 June 2012

Date of mailing of the international search report

04/07/2012

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

Oliveras, Mariana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050910

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2007131906 A	31-05-2007	JP 4757608 B2	24-08-2011
		JP 2007131906 A	31-05-2007

EP 1466994 A1	13-10-2004	CN 1612947 A	04-05-2005
		EP 1466994 A1	13-10-2004
		JP 3779941 B2	31-05-2006
		JP 2003268519 A	25-09-2003
		US 2004258949 A1	23-12-2004
		WO 03060179 A1	24-07-2003

EP 1199376 A1	24-04-2002	AT 362002 T	15-06-2007
		AU 758643 B2	27-03-2003
		AU 1803000 A	12-12-2000
		CA 2374757 A1	30-11-2000
		CN 1342211 A	27-03-2002
		DE 69936071 T2	24-01-2008
		EP 1199376 A1	24-04-2002
		ES 2283142 T3	16-10-2007
		HK 1044968 A1	06-05-2005
		PT 1199376 E	23-07-2007
		TW I236968 B	01-08-2005
		US 6465114 B1	15-10-2002
		WO 0071773 A1	30-11-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050910

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C2/06 C23C2/26 C23C22/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2007 131906 A (NIPPON STEEL CORP) 31 mai 2007 (2007-05-31) alinéas [0004], [0009], [0014], [0-21], [0026], [0028], [0032], [0038] - [0047], [0050] - [0056] -----	1-23
X	EP 1 466 994 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 13 octobre 2004 (2004-10-13) exemple 2; tableaux 2,3 -----	1-7,9-23
X	EP 1 199 376 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 24 avril 2002 (2002-04-24) revendications 1,15,16; exemples 1-18 -----	1-18,23
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 26 juin 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/07/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Oliveras, Mariana

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050910

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2007131906 A	31-05-2007	JP 4757608 B2 JP 2007131906 A	24-08-2011 31-05-2007
EP 1466994 A1	13-10-2004	CN 1612947 A EP 1466994 A1 JP 3779941 B2 JP 2003268519 A US 2004258949 A1 WO 03060179 A1	04-05-2005 13-10-2004 31-05-2006 25-09-2003 23-12-2004 24-07-2003
EP 1199376 A1	24-04-2002	AT 362002 T AU 758643 B2 AU 1803000 A CA 2374757 A1 CN 1342211 A DE 69936071 T2 EP 1199376 A1 ES 2283142 T3 HK 1044968 A1 PT 1199376 E TW I236968 B US 6465114 B1 WO 0071773 A1	15-06-2007 27-03-2003 12-12-2000 30-11-2000 27-03-2002 24-01-2008 24-04-2002 16-10-2007 06-05-2005 23-07-2007 01-08-2005 15-10-2002 30-11-2000