



(11) **EP 3 733 932 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.11.2020 Patentblatt 2020/45

(51) Int Cl.:
C25D 3/06 (2006.01) **C25D 9/08 (2006.01)**
C25D 9/10 (2006.01) **C25D 7/06 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **20156814.4**

(22) Anmeldetag: **12.02.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Marmann, Andrea Dr.**
 54498 Piesport (DE)
• **Molls, Christoph**
 53177 Bonn (DE)
• **Hartung, Sebastian**
 34260 Kaufungen (DE)

(30) Priorität: **09.04.2019 DE 102019109356**

(74) Vertreter: **Charrier Rapp & Liebau**
Patentanwälte PartG mbB
Fuggerstraße 20
86150 Augsburg (DE)

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Rasselstein GmbH**
56626 Andernach (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT EINER BESCHICHTUNG AUS CHROM UND CHROMOXID BESCHICHTETEN METALLBANDS AUF BASIS EINER ELEKTROLYTLÖSUNG MIT EINER DREIWERDIGEN CHROMVERBINDUNG UND ELEKTROLYSESYSTEM ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung (B) beschichteten Metallbands (M), wobei die Beschichtung (B) Chrommetall und Chromoxid enthält und elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung, welche eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts enthält, auf das Metallband (M) aufgebracht wird, indem das Metallband (M) während einer Elektrolysedauer elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird, wobei das Metallband (M) mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung nacheinander durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a bis 1h) geleitet wird, wobei zumindest der in Bandlaufrichtung gesehen erste Elektrolysetank (1c; 1h) oder eine vordere Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) mit einer ersten Elektrolytlösung (E1) befüllt ist und der in Bandlaufrichtung gesehen letzte Elektrolysetank (1c; 1h) oder eine hintere Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) mit einer zweiten Elektrolytlösung (E2) befüllt ist, wobei die zweite Elektrolytlösung (E2) außer der dreiwertigen Chromverbindung sowie dem wenigstens einen Salz und der wenigstens einen Säure oder Base keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komplexbildnern und frei von Pufferungsmitteln ist.

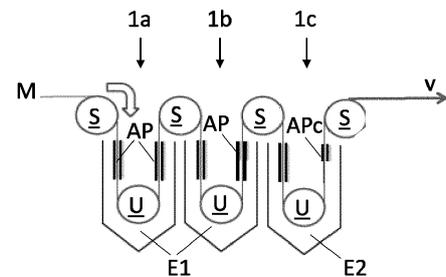


Fig. 1

EP 3 733 932 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung beschichteten Metallbands nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, sowie ein Elektrolysesystem zum elektrolytischen Abscheiden einer chrom- und chromoxidhaltigen Beschichtung auf der Oberfläche eines Metallbands.

[0002] Zur Herstellung von Verpackungen sind aus dem Stand der Technik elektrolytisch mit einer Beschichtung aus Chrom und Chromoxid beschichtete Stahlbleche bekannt, welche als zinnfreies Stahlblech ("Tin Free Steel", TFS) oder als "Electrolytic Chromium Coated Steel (ECCS)" bezeichnet werden und eine Alternative zu Weißblechen darstellen. Diese zinnfreien Stahlbleche zeichnen sich besonders durch ein gutes Haftvermögen für Lacke oder organische Schutzbeschichtungen (wie bspw. Polymerbeschichtungen aus PP oder PET) aus. Trotz der geringen Dicke der Beschichtung aus Chrom und Chromoxid, die in der Regel weniger als 20 nm beträgt, weisen diese chrombeschichteten Stahlbleche eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute Verarbeitbarkeit in Umformverfahren zur Herstellung von Verpackungen, bspw. in Tiefzieh- und Abstreckziehverfahren, auf.

[0003] Zur Beschichtung des Stahlsubstrats mit einer metallisches Chrom und Chromoxid enthaltenden Beschichtung sind aus dem Stand der Technik elektrolytische Beschichtungsverfahren bekannt, mit denen die Beschichtung in einer Bandbeschichtungsanlage auf ein bandförmiges Stahlblech unter Verwendung eines Chrom-VI-haltigen Elektrolyten appliziert wird. Diese Beschichtungsverfahren weisen allerdings aufgrund der umwelt- und gesundheitsgefährdenden Eigenschaften der im Elektrolyseverfahren verwendeten Chrom-VI-haltigen Elektrolyten erhebliche Nachteile auf und müssen in absehbarer Zeit durch alternative Beschichtungsverfahren ersetzt werden, da die Verwendung von Chrom-VI-haltigen Materialien zukünftig verboten sein wird.

[0004] Aus diesem Grund wurden im Stand der Technik bereits elektrolytische Beschichtungsverfahren entwickelt, die auf den Einsatz von Chrom-VI-haltigen Elektrolyten verzichten können. So ist bspw. aus der WO 2015/177314-A1 ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines bandförmigen Stahlblechs mit einer Chrommetall-Chromoxid (Cr-CrOx)-Schicht in einer Bandbeschichtungsanlage bekannt, in dem das Stahlblech als Kathode geschaltet mit hohen Bandgeschwindigkeiten von mehr als 100 m/min durch eine einzige Elektrolytlösung geleitet wird, welche eine dreiwertige Chromverbindung (Cr-III) sowie einen Komplexbildner und ein die Leitfähigkeit erhöhendes Salz enthält und frei von Chloriden und Pufferungsmitteln wie Borsäure ist. Als Komplexbildner werden dabei organische Substanzen, insbesondere Formiate und bevorzugt Natrium- oder Kaliumformiat, eingesetzt. Zur Einstellung eines bevorzugten pH-Werts im Bereich von 2,5 bis 3,5 kann die Elektrolytlösung Schwefelsäure enthalten. Das Abschei-

den der Beschichtung aus Chrommetall und Chromoxid kann dabei schichtweise in aufeinanderfolgenden Elektrolysetanks oder nacheinander angeordneten Bandbeschichtungsanlagen erfolgen, wobei die Elektrolysetanks jeweils mit derselben Elektrolytlösung gefüllt sind.

[0005] Dabei wurde beobachtet, dass die elektrolytisch abgeschiedene Beschichtung außer den Bestandteilen Chrommetall und Chromoxid auch noch Chromsulfate und Chromcarbide enthalten kann und dass die Anteile dieser Bestandteile an der Gesamtgewichtsaufgabe der Beschichtung ganz wesentlich von den in den Elektrolysetanks eingestellten Stromdichten abhängt. Es wurde fest gestellt, dass sich in Abhängigkeit der Stromdichte drei Bereiche (Regime I, Regime II und Regime III) ausbilden, wobei in einem ersten Bereich mit niedriger Stromdichte bis zu einer ersten Stromdichteschwelle (Regime I) noch keine chromhaltige Abscheidung auf dem Stahlsubstrat erfolgt, in einem zweiten Bereich mit mittlerer Stromdichte (Regime II) ein linearer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Gewichtsaufgabe der abgeschiedenen Beschichtung besteht und bei Stromdichten oberhalb einer zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) eine teilweise Zersetzung der applizierten Beschichtung erfolgt, so dass die Gewichtsaufgabe des Chrom der applizierten Beschichtung in diesem Bereich bei ansteigender Stromdichte zunächst abfällt und sich dann bei höheren Stromdichten auf einen gleichbleibenden Wert einstellt. Dabei wird in dem Bereich mit mittlerer Stromdichte (Regime II) im Wesentlichen metallisches Chrom mit einem Gewichtsanteil von bis zu 80% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung) auf dem Stahlsubstrat abgeschieden und oberhalb der zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) enthält die Beschichtung einen höheren Anteil an Chromoxid, der in dem Bereich der höheren Stromdichten zwischen $\frac{1}{4}$ und ein $\frac{1}{3}$ der Gesamtgewichtsaufgabe der Beschichtung ausmacht. Die Werte der Stromdichteschwellen, die die Bereiche (Regime I bis III) voneinander abgrenzen, sind dabei abhängig von der Bandgeschwindigkeit, mit der das Stahlblech durch die Elektrolytlösung bewegt wird.

[0006] In der WO 2014/079909 A1 ist erwähnt, dass zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Korrosionsbeständigkeit eines mit einer Chrom-Chromoxid-Beschichtung beschichteten Schwarzblechs (unbeschichtetes Stahlblech) eine Mindestauflage der Beschichtung von wenigstens 20 mg/m² erforderlich ist, um eine mit herkömmlichem ECCS vergleichbare Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Es hat sich ferner gezeigt, dass zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Korrosionsbeständigkeit eine Mindestauflage von Chromoxid von wenigstens 5 mg/m² in der Beschichtung erforderlich ist. Um eine solche Mindestauflage von Chromoxid in der Beschichtung zu gewährleisten, erscheint es zweckmäßig, in dem Elektrolyseverfahren hohe Stromdichten anzulegen, damit in dem Bereich (Regime III) gearbeitet werden kann, in dem sich eine Beschichtung mit einem relativ

hohen Chromoxid-Anteil auf dem Stahlsubstrat abscheidet. Um eine Beschichtung mit einem hohen Chromoxid-Anteil zu erhalten, müssten demzufolge hohe Stromdichten eingesetzt werden. Die Erzielung hoher Stromdichten in den Elektrolysetanks erfordert jedoch einen erheblichen Energieaufwand für die Beaufschlagung der Anoden mit hohen Strömen.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines möglichst effizienten, kostengünstigen und energiesparenden Verfahrens zur Herstellung eines Metallbands mit einer Chromoxid enthaltenden Beschichtung auf Basis einer Elektrolytlösung mit einer dreiwertigen Chromverbindung. Dabei soll in jedem Fall die Verwendung von Chrom-VI-haltigen Substanzen, auch als Zwischenprodukte des Elektrolyseverfahrens, vermieden werden, um die gesetzlichen Vorgaben bezüglich des Verbots von Chrom-VI-haltigen Substanzen vollständig erfüllen zu können. Weiterhin soll das gemäß dem Verfahren beschichtete Metallband eine möglichst hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen und eine gute Haftgrundlage für organische Auflagen, wie z. B. für organische Lacke und für Polymerbeschichtungen, insbesondere für Polymerfolien bspw. aus PET, PE oder PP, bilden.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch ein Elektrolysesystem mit den Merkmalen des Anspruchs 14 sowie durch ein Metallband gemäß Anspruch 15. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens und des Elektrolysesystems sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0009] In dem Verfahren gemäß der Erfindung wird eine Beschichtung, die Chrommetall und Chromoxid/Chromhydroxid enthält, elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung, die eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts enthält, auf ein Metallband, insbesondere ein Stahlband, aufgebracht, indem das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung gebracht wird, wobei das Metallband nacheinander mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit in einer Bandlaufrichtung durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks geleitet wird, wobei zumindest der in Bandlaufrichtung gesehen erste Elektrolysetank oder eine vordere Gruppe von Elektrolysetanks mit einer ersten Elektrolytlösung befüllt ist und der in Bandlaufrichtung gesehen letzte Elektrolysetank oder eine hintere Gruppe von Elektrolysetanks mit einer zweiten Elektrolytlösung befüllt ist, wobei die zweite Elektrolytlösung außer einer dreiwertigen Chromverbindung sowie wenigstens einem Salz und wenigstens einer Säure oder Base keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komplexbildnern und frei von Pufferungsmitteln ist. Dabei werden keine Chrom-VI-haltigen Substanzen verwendet, auch nicht als Zwischenprodukte, so dass das Verfahren gänzlich frei von Chrom-VI-haltigen Substan-

zen und damit bei der Verfahrensdurchführung umwelt- und gesundheitsschonend ist.

[0010] Es hat sich dabei in überraschender Weise gezeigt, dass es auch ohne die Verwendung von organischen Komplexbildnern, wie Formiate, als Bestandteil der Elektrolytlösung möglich ist, eine chromhaltige Schicht auf der Oberfläche des Metallbands elektrolytisch abzuscheiden, wobei die unter Verwendung einer Elektrolytlösung ohne organische Komplexbildner abgeschiedene Schicht zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht. Es hat sich ferner gezeigt, dass eine die Oberfläche der Beschichtung bildende Schicht aus reinem Chromoxid/Chromhydroxid in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit und die Haftwirkung organischer Auflagen wie Lacke oder Polymerschichten vorteilhaft ist. Deshalb ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen, dass in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks eine zweite Elektrolytlösung enthalten ist, welche keine organischen Komplexbildner enthält. Dadurch kann an der Oberfläche der Beschichtung eine zumindest im Wesentlichen aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid bestehende Schicht erzeugt werden. Die darunter liegenden Schichten der Beschichtung, die in dem oder den in Bandlaufrichtung vorgelagerten Elektrolysetank(s) abgeschieden werden, enthalten dagegen neben einem Chromoxid-/Chromhydroxidanteil auch einen Anteil an metallischem Chrom, weil in den vorgelagerten Elektrolysetanks eine erste Elektrolytlösung enthalten ist, die (organische) Komplexbildner, insbesondere Formiate wie Natrium- oder Kaliumformiat, enthält. Die elektrolytisch auf der Oberfläche des Metallbands aufgebraachte Beschichtung setzt sich also aus mehreren übereinanderliegenden Schichten zusammen, wobei die untere(n) Schicht(en) eine Mischung aus Chrommetall und Chromoxid und/oder Chromhydroxid, und ggf. weiteren Chromverbindungen wie Chromcarbid, enthält bzw. enthält und die oberste Schicht, welche die Oberfläche der Beschichtung ausbildet, zumindest im Wesentlichen aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht. Die Gewichtsauflage der einzelnen Schichten kann dabei insbesondere durch die Elektrolysezeiten in den einzelnen Elektrolysetanks gesteuert und auf gewünschte Werte eingestellt werden.

[0011] Wenn von Chromoxid gesprochen wird, sind dabei alle Oxidformen des Chrom (CrOx), einschließlich Chromhydroxide, insbesondere Chrom(III)-Hydroxid und Chrom(III)-oxidHydrat, sowie Mischungen davon gemeint. Bevorzugt sind dabei die Verbindungen von Chrom und Sauerstoff, in denen das Chrom in dreiwertiger Form vorliegt, insbesondere als Dichromtrioxid (Cr₂O₃). Die Beschichtung enthält damit (neben metallischem Chrom) bevorzugt ausschließlich dreiwertige Chromverbindungen und insbesondere nur dreiwertige Chromoxide und/oder Chromhydroxide.

[0012] Die oberste Schicht der Beschichtung, die in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe

von Elektrolysetanks aufgebracht wird, weist bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxiden, einschl. Chromhydroxiden, von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % auf. Dies gewährleistet eine gute Haftgrundlage mit einem guten Haftvermögen für organische Auflagen wie Lacke oder Polymerschichten aus thermoplastischen Kunststoffen wie PET oder PP.

[0013] Zur elektrolytischen Abscheidung der Schichten wird das Metallband, bei dem es sich bspw. um ein (zunächst unbeschichtetes) Stahlband (Schwarzblechband) oder um ein verzinnertes Stahlband (Weißblechband) handeln kann, in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetank während einer ersten Elektrolysedauer t_1 in Kontakt mit der ersten Elektrolytlösung und danach in dem zweiten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks während einer zweiten Elektrolysedauer t_2 in Kontakt mit der zweiten Elektrolytlösung gebracht. Die gesamte Elektrolysedauer $t_G = t_1 + t_2$ liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5,0 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 1,5 Sekunden. Hierbei wird das Metallband mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit nacheinander durch die in Bandlaufrichtung hintereinander angeordneten Elektrolysetanks geleitet, wobei die Bandgeschwindigkeit mindestens 100 m/min beträgt und bevorzugt zwischen 200 m/min und 750 m/min liegt. Durch die hohen Bandgeschwindigkeiten kann eine hohe Effizienz des Verfahrens gewährleistet werden.

[0014] Bei den bevorzugten Bandgeschwindigkeiten ist die erste Elektrolysedauer, in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der ersten Elektrolytlösung steht, kleiner als 2,0 Sekunden und auch die zweite Elektrolysedauer, in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der zweiten Elektrolytlösung steht, ist bevorzugt kleiner als 2,0 Sekunden.

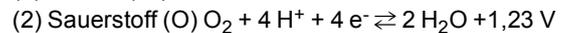
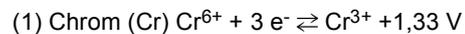
[0015] Zweckmäßig werden die Elektrolysedauern in dem letzten Elektrolysetank oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks über die Bandgeschwindigkeit so eingestellt, dass die aus der zweiten Elektrolytlösung aufgebraute Schicht aus Chromoxid eine gesamte Gewichtsauflage des Chromoxids von wenigstens 3 mg/m² und bevorzugt von 7 mg/m² bis 10 mg/m² aufweist. Diese Gewichtsauflagen des Chromoxids gewährleisten eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit und bieten eine gute Haftgrundlage für organische Auflagen wie Lacke oder thermoplastische Kunststofffilme. Zur Erzielung einer für Verpackungsanwendungen ausreichenden Korrosionsbeständigkeit ist eine Gewichtsauflage des Chromoxids in der obersten Schicht von wenigstens 5 mg/m², bevorzugt von mehr als 7 mg/m² zu bevorzugen.

[0016] Zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und zur Ausbildung einer Barriere gegen schwefelhaltige Materialien, insbesondere gegen sulfid- oder sulfithaltige Füllgüter von Verpackungen, kann deshalb nach dem elektrolytischen Aufbringen der Beschichtung problemlos eine gut auf der oberen Chromoxid-Schicht der Beschichtung haftende Auflage aus einem organischen Material, insbesondere einem Lack oder einem thermoplas-

tischen Kunststoff, insbesondere einer Polymerfolie aus PET, PE, PP oder einer Mischung davon, auf die Oberfläche der Beschichtung (also auf die obere Schicht aus Chromoxid/ Chromhydroxid) aufgebracht werden.

[0017] Um ein gänzlich von Chrom-VI-haltigen Substanzen freies Verfahren zu gewährleisten, wird zweckmäßig bei der elektrolytischen Abscheidung der Beschichtung eine geeignete Anode ausgewählt und in den Elektrolysetanks angeordnet, welche eine Oxidation von Chrom(III) aus der dreiwertigen Chromverbindung der Elektrolytlösung zu Chrom(VI) unterbindet. Hierfür haben sich insbesondere Anoden mit einer Außenfläche oder einer Beschichtung aus einem Metalloxid, insbesondere Iridiumoxid, oder aus einem Mischmetalloxid, insbesondere aus Iridium-Tantal-Oxid, als geeignet erwiesen. Bevorzugt enthält die Anode weder Edelstahl noch Platin. Durch Verwendung solcher Anoden lassen sich Beschichtungen auf dem Schwarz- oder Weißblech abscheiden, welche ausschließlich dreiwertige Chromoxide und/oder Chromhydroxide enthalten, insbesondere Cr₂O₃ und/oder Cr(OH)₃.

[0018] Wie in jedem galvanischen Prozess liegt auch bei der galvanischen Verchromung aus einem Chrom(III)-Elektrolyten neben der kathodischen Reduktion zeitgleich mindestens eine anodische Oxidation vor. Bei der galvanischen Verchromung aus einem Chrom(III)-Elektrolyten besteht die anodische Oxidation zum einen aus der Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) und zum anderen aus der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff. Beide Potentiale liegen in der elektrochemischen Spannungsreihe eng zusammen:



[0019] Als Basis für die Potentiale dient die Messung im dazugehörigen Daniell - Element. Das Potential der Redoxgleichung hängt dabei vom verwendeten Anodenmaterial ab. Die Wahl des Anodenmaterials bestimmt deshalb maßgeblich, ob Reaktion (1) unterdrückt wird und ausschließlich Reaktion (2) stattfindet. Um die Bildung von Cr⁶⁺ in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verhindern, können zur Unterdrückung der Reaktion 1 bspw. Anoden auf Basis von Metalloxiden, insb. Iridiumoxid, oder von Mischmetalloxiden eingesetzt werden, wie z.B. Mischmetalloxide, die hauptsächlich aus Mehrschichtlagen von Tantaloxid und Iridiumoxid bestehen. Die Anoden können dabei eine Außenfläche oder eine äußere Beschichtung aus einem Mischmetalloxid aufweisen. Insbesondere haben sich Anoden mit einem Kern aus Titan und einer äußeren Beschichtung aus einem Tantaloxid- Iridiumoxid als geeignet erwiesen. Bei Verwendung solcher Anoden konnte durch Polarographie- Messungen (Quecksilber-Tropf-Elektrode) nachgewiesen werden, dass kein Cr(VI) entsteht.

[0020] Bei Verwendung von Anoden aus Edelstahl wird die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) (Reaktion 1) nicht (ausreichend) unterdrückt. Vergleichsmessungen mit

Edelstahlanoden zeigen schon nach einer Gesamtbeschichtungszeit von wenigen Sekunden eine deutlich nachweisbare Cr(VI) - Konzentration. Edelstahl als Anodenmaterial unterdrückt daher zumindest nicht vollständig die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI). Dies führt zu einer Anreicherung von Cr(VI) im Cr(III) Elektrolyten und damit zu einem anderen Abscheidungsmechanismus. Daher werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Anoden eingesetzt, die frei von Edelstahl sind. Dadurch kann gewährleistet werden, dass während der Elektrolyse kein Cr-(VI) entsteht und dass die abgeschiedene Beschichtung ausschließlich Cr(III)-Verbindungen bzw. metallisches Chrom enthält. Weiterhin kann dadurch auf eine Nachbehandlung, z.B. mit Thiosulfat, verzichtet werden, welche ansonsten bei der Verwendung von Edelstahlanoden zur Reduktion von abgeschiedenem Cr(VI) zu Cr(III) nötig wäre.

[0021] Da bereits in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und ggf. in einem mittleren Elektrolysetank oder in einer mittleren Gruppe von Elektrolysetanks ein gewisser Gewichtsanteil der Gesamtauflage der abgeschiedenen Beschichtung, der typisch bei ca. 9 bis 25 % liegt, auf das Chromoxid, einschl. Chromhydroxide entfällt, bilden sich bereits in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem mittleren Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks Chromoxidkristalle auf der Oberfläche des Metallbands aus. Diese Chromoxidkristalle wirken in dem letzten Elektrolysetank und/oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks als Keimzelle für das Anwachsen weiterer Oxidkristalle, weshalb die Effizienz der Abscheidung von Chromoxid bzw. der Anteil des Chromoxids an der Gesamtauflage der Beschichtung in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks verbessert wird. Somit kann auf effiziente Weise eine genügend hohe Gewichtsauflage von Chromoxid, einschl. Chromhydroxid von bevorzugt mehr als 5 mg/m² an der Oberfläche der Beschichtung erzeugt werden.

[0022] Bevorzugt wird die Bandgeschwindigkeit des Metallbands so gewählt, dass die Elektrolysedauer (t_E), in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung steht, in jedem der Elektrolysetanks kleiner als 2,0 Sekunden ist und insbesondere zwischen 0,5 und 1,9 Sekunden liegt und bevorzugt kleiner als 1,0 Sekunden ist und insbesondere zwischen 0,6 Sekunden und 0,9 Sekunden liegt. Dies gewährleistet einerseits eine höhere Effizienz des Verfahrens und andererseits die Abscheidung einer Beschichtung mit einer ausreichenden Gesamt-Gewichtsaufgabe des Chroms in der Beschichtung von bevorzugt wenigstens 40 mg/m² und insbesondere von 70 mg/m² bis 180 mg/m². Der in der Beschichtung enthaltene Gewichtsanteil des Chromoxids an der gesamten Gewichtsaufgabe der Beschichtung liegt dabei bevorzugt bei mehr als 10%, besonders bevorzugt bei mehr als 20% und insbesondere zwischen 25 und 50%.

[0023] Die gesamte Elektrolysedauer (t_E), in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, ist - aufsummiert über alle Elektrolysetanks hinweg - bevorzugt kleiner als 16 Sekunden und liegt insbesondere zwischen 3 und 16 Sekunden. Die gesamte Elektrolysedauer ist besonders bevorzugt kleiner als 8 Sekunden und liegt insbesondere zwischen 4 Sekunden und 7 Sekunden.

[0024] Durch die Anordnung der Elektrolysetanks, durch die das Metallband in Bandlaufrichtung durchgeführt wird, erfolgt eine schichtweise Abscheidung der Beschichtung, wobei in jedem der Elektrolysetanks, je nach gewählter Stromdichte im jeweiligen Elektrolysetank und in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Elektrolytlösung eine Schicht mit unterschiedlicher Zusammensetzung, insbesondere mit einem unterschiedlichen Chromoxid-Anteil in der jeweiligen Schicht, erzeugt wird. So kann bspw. in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks eine Chrommetall und Chromoxid/ Chromhydroxid enthaltende Schicht mit einem Gewichtsanteil des Chromoxid, einschl. Chromhydroxid, von weniger als 15%, insbesondere von 6 bis 10 % auf der Oberfläche des Metallbands abgeschieden werden und in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks eine Schicht, die zumindest im Wesentlichen aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht.

[0025] Die erste und die zweite Elektrolytlösung weist jeweils bevorzugt eine Temperatur im Bereich von 20°C bis 65°C und bevorzugt im Bereich von 30°C bis 55°C und besonders bevorzugt zwischen 35°C und 45°C auf. Bei diesen Temperaturen ist die elektrolytische Abscheidung der Schichten sehr effizient. Wenn von der Temperatur der Elektrolytlösung bzw. von der Temperatur in einem Elektrolysetank gesprochen wird, ist jeweils die mittlere Temperatur gemeint, die sich gemittelt über das gesamte Volumen eines Elektrolysetanks ergibt. In der Regel liegt in den Elektrolysetanks ein Temperaturgradient mit einem Temperaturanstieg von oben nach unten vor.

[0026] Sowohl die erste Elektrolytlösung als auch die zweite Elektrolytlösung enthält bevorzugt neben der dreiwertigen Chromverbindung wenigstens ein die Leitfähigkeit erhöhendes Salz und wenigstens eine Säure oder Base zur Einstellung eines geeigneten pH-Werts. Sowohl die erste Elektrolytlösung als auch die zweite Elektrolytlösung ist bevorzugt frei von Chloridionen und frei von Pufferungsmitteln, insbesondere frei von einem Borsäure-Puffer.

[0027] Die dreiwertige Chromverbindung der ersten Elektrolytlösung und/oder der zweiten Elektrolytlösung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), Cr(III)-Nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), Cr(III)-Oxalat (CrC_2O_4), Cr(III)-Acetat ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClCr}_3\text{O}_{22}$), Cr(III)-Formiat ($\text{Cr}(\text{OOCH})_3$) oder eine Mischung davon umfasst. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der ersten Elektrolytlösung und/oder in der zweiten Elektrolytlösung liegt dabei

bevorzugt bei wenigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei mehr als 15 g/l und insbesondere bei 20 g/l, oder mehr.

[0028] Zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthält sowohl die erste Elektrolytlösung als auch die zweite Elektrolytlösung wenigstens ein Salz, welches bevorzugt ein Alkalimetallsulfat, insbesondere Kalium- oder Natriumsulfat, ist.

[0029] Eine sehr effiziente Abscheidung einer Chrom und/oder Chromoxid enthaltenden Schicht wird erzielt, wenn der pH-Wert (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) der ersten Elektrolytlösung und/oder der zweiten Elektrolytlösung in einem Bereich von 2,3 bis 5,0 und bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 liegt. Der gewünschte pH-Wert kann durch Zugabe einer Säure oder Base zur ersten bzw. zur zweiten Elektrolytlösung eingestellt werden. Bei Verwendung von basischem Cr(III)-Sulfat als dreiwertige Chromverbindung eignet sich besonders Schwefelsäure oder eine Schwefelsäure enthaltende Säuremischung zur Einstellung des gewünschten pH-Werts.

[0030] Die Zusammensetzung der ersten Elektrolytlösung und der zweiten Elektrolytlösung unterscheidet sich dahingehend, dass die erste Elektrolytlösung organische Komplexbildner, insbesondere in Form von Formiaten, bevorzugt in Form von Kalium- oder Natriumformiat, enthält, wohingegen die zweite Elektrolytlösung bevorzugt frei von Komplexbildnern ist und insbesondere keine organischen Komplexbildner wie Formiate enthält.

[0031] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der ersten und der zweiten Elektrolytlösung umfassen jeweils basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) als dreiwertige Chromverbindung. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der ersten und der zweiten Elektrolytlösung beträgt dabei wenigstens 10g/l und bevorzugt mehr als 15 g/l und liegt insbesondere bei 20 g/l oder mehr.

[0032] Weitere Bestandteile der ersten Elektrolytlösung sind ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit, sowie organische Komplexbildner, insbesondere die Salze der Ameisensäure, wie Kaliumformat oder Natriumformat. Bevorzugt liegt dabei das Verhältnis des Gewichtsanteils der dreiwertigen Chromverbindung zum Gewichtsanteil der Komplexbildner, insbesondere der Formiate, zwischen 1:1,1 und 1:1,4 und bevorzugt zwischen 1:1,2 und 1:1,3 und insbesondere bei 1:1,25.

[0033] Die zweite Elektrolytlösung enthält neben der dreiwertigen, chromhaltigen Substanz, dem wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens einer Säure oder Base zur Einstellung des pH-Werts bevorzugt keine weiteren Komponenten. Dies gewährleistet eine einfacher und kostengünstige Herstellung der zweiten Elektrolytlösung.

[0034] Zur Herstellung der zweiten Elektrolytlösung kann die dreiwertige Chromverbindung, die zunächst weitgehend von organischen Rückständen befreit worden ist, sowie das wenigstens ein Salz und die wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines

gewünschten pH-Werts in Wasser gelöst werden. Da die zweite Elektrolytlösung keine Komplexbildner enthält, sollte die so erhaltene Lösung zweckmäßig zur Komplexbildung mindestens 5 Tage, bevorzugt 7 Tage, (an Luftsauerstoff) stehen gelassen werden. Danach keine eine Feineinstellung des gewünschten pH-Werts durch Zugabe einer Säure oder Base vorgenommen werden.

[0035] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Metallbänder, insbesondere Stahlbänder mit einer elektrolytisch abgeschiedenen Beschichtung, welche Chrom und Chromoxid/Chromhydroxid enthält hergestellt werden, wobei sich die Beschichtung aus einer der Oberfläche des Metallbands zugewandten ersten Schicht und einer darauf aufliegenden zweiten Schicht zusammensetzt und die erste Schicht metallisches Chrom enthält und die zweite Schicht zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid, bevorzugt nur aus dreiwertigen Chromoxiden und/oder Chromhydroxiden besteht und bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % aufweist.

[0036] Solche Metallbänder gemäß der Erfindung zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit sowie ein gutes Haftvermögen für organische Auflagen wie Lacke oder Polymerschichten aus. Bevorzugt enthält die Beschichtung dabei zumindest im Wesentlichen (d. h. bis auf unvermeidbare Verunreinigungen) nur Verbindungen aus Chrom und Sauerstoff, in denen das Chrom in dreiwertiger Form vorliegt, insbesondere als Cr_2O_3 und/oder $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

[0037] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen näher erläutert, wobei diese Ausführungsbeispiele die Erfindung lediglich beispielhaft erläutern und in Bezug auf den durch die nachfolgenden Ansprüche definierten Schutzbereich nicht beschränken. Die Zeichnungen zeigen:

Figur 1: schematische Darstellung einer Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer ersten Ausführungsform mit drei in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks;

Figur 2: schematische Darstellung einer Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer zweiten Ausführungsform mit acht in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks;

Figur 3: Schnittdarstellung eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Ausführungsform beschichteten Metallbands;

Figur 4: GDOES-Spektrum einer elektrolytisch unter Verwendung einer Elektrolytlösung mit einem dreiwertigen Chromsulfat (basisches Cr-(III)-Sulfat) und einem organischen Komplexbildner (Natriumformiat)

at) auf einem Stahlband abgeschiedenen Schicht, welche Chrommetall, Chromoxid und Chrom-Carbide enthält, wobei das Chromoxid hauptsächlich an der Oberfläche der Schicht liegt;

[0038] In Figur 1 ist schematisch eine Bandbeschichtungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer ersten Ausführungsform gezeigt. Die Bandbeschichtungsanlage umfasst drei neben- bzw. hintereinander angeordnete Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c, die jeweils mit einer Elektrolytlösung E befüllt sind. Durch die Elektrolysetanks 1a-1c wird nacheinander ein zunächst unbeschichtetes Metallband M, bspw. ein Schwarzblech- oder Weißblechband, geleitet. Das Metallband M wird hierzu von einer hier nicht dargestellten Transporteinrichtung in eine Bandlaufrichtung v mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit durch die Elektrolysetanks 1a-1c gezogen. Oberhalb der Elektrolysetanks 1a-1c sind Stromrollen S angeordnet, über die das Metallband M als Kathode geschaltet wird. In jedem Elektrolysetank ist weiterhin eine Umlenkrolle U angeordnet, um die das Metallband M geführt ist und dadurch in den bzw. aus dem Elektrolysetank gelenkt wird.

[0039] Innerhalb jedes Elektrolysetanks 1a-1c ist jeweils unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Elektrolytlösung E mindestens ein Anodenpaar AP angeordnet. In dem gezeigten Ausführungsbeispiel sind in jedem Elektrolysetank 1a-1c zwei in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Anodenpaare AP vorgesehen. Das Metallband M wird dabei zwischen den gegenüberliegenden Anoden eines Anodenpaars AP hindurchgeführt. In dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 sind somit in jedem Elektrolysetank 1a, 1b, 1c zwei Anodenpaare AP so angeordnet, dass das Metallband M nacheinander durch diese Anodenpaare AP durchgeführt wird. Das in stromabwärtiger Richtung letzte Anodenpaar APc des in Bandlaufrichtung v gesehen letzten Elektrolysetanks 1c weist dabei im Vergleich zu den übrigen Anodenpaaren AP eine verkürzte Länge auf. Dadurch kann mit diesem letzten Anodenpaar APc bei Beaufschlagung mit einem gleich hohen elektrischen Strom eine höhere Stromdichte erzeugt werden.

[0040] Bei dem Metallband M kann es sich um ein zunächst unbeschichtetes Stahlband (Schwarzblechband) oder auch um ein verzinnertes Stahlband (Weißblechband) handeln. Zur Vorbereitung des Elektrolyseverfahrens wird das Metallband M zunächst entfettet, gespült, gebeizt und nochmals gespült und in dieser vorbehandelten Form nacheinander durch die Elektrolysetanks 1a -1c geleitet, wobei das Metallband M als Kathode geschaltet wird, indem über die Stromrollen S elektrischer Strom zugeführt wird. Die Bandgeschwindigkeit, mit der das Metallband M durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitet wird, beträgt mindestens 100 m/min und kann bis zu 900 m/min betragen.

[0041] Die in Bandlaufrichtung v gesehen vorderen Elektrolysetanks 1a und 1b sind jeweils mit derselben

Elektrolytlösung E1 befüllt. Diese erste Elektrolytlösung E1 enthält eine dreiwertige Chromverbindung, bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Neben der dreiwertigen Chromverbindung enthält die erste Elektrolytlösung E1 wenigstens einen organischen Komplexbildner, beispielsweise ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kalium- oder Natriumformat. Das Verhältnis des Gewichtsanteils der dreiwertigen Chromverbindung zum Gewichtsanteil der Komplexbildner, insbesondere der Formiate, liegt dabei bevorzugt zwischen 1:1,1 und 1:1,4 und besonders bevorzugt bei 1:1,25. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthält die erste Elektrolytlösung E1 ein Salz, insbesondere ein Alkalimetallsulfat, beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der ersten Elektrolytlösung E1 liegt dabei bei wenigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei 20g/l oder mehr. Der pH-Wert der ersten Elektrolytlösung E1 wird durch Zugabe einer Säure, beispielsweise Schwefelsäure, auf einen bevorzugten Wert zwischen 2,0 und 3,0 und insbesondere auf pH=2,7 eingestellt.

[0042] Die Temperatur der ersten Elektrolytlösung E1 ist zweckmäßig in den beiden vorderen Elektrolysetanks 1a, 1b gleich hoch und liegt bevorzugt zwischen 25°C und 70°C. Es können jedoch in den beiden vorderen Elektrolysetanks 1a-1b auch unterschiedliche Temperaturen der Elektrolytlösung eingestellt werden. So kann beispielsweise die Temperatur der Elektrolytlösung in dem mittleren Elektrolysetank 1b niedriger sein als in dem stromaufwärtig angeordneten vorderen Elektrolysetank 1a. Dabei liegt die Temperatur der Elektrolytlösung in dem mittleren Elektrolysetank 1b bevorzugt zwischen 25°C und 37°C und insbesondere bei 35°C und die Temperatur der ersten Elektrolytlösung E1 in dem vorderen Elektrolysetank 1a liegt bevorzugt zwischen 40°C und 75°C und insbesondere bei 55°C. Durch die niedrigere Temperatur der ersten Elektrolytlösung E1 wird in dem mittleren Elektrolysetank 1b die Abscheidung einer Chrom- / Chromoxid/Chromhydroxid-Schicht mit einem höheren Anteil von Chromoxid/ Chromhydroxid gefördert.

[0043] Der in Bandlaufrichtung v gesehen hintere bzw. letzte Elektrolysetank 1c ist mit einer zweiten Elektrolytlösung E2 befüllt, deren Komposition sich von der ersten Elektrolytlösung E1 zumindest dahingehend unterscheidet, dass die zweite Elektrolytlösung E2 keine organischen Bestandteile und insbesondere keine Komplexbildner enthält. Ansonsten können die Bestandteile der zweiten Elektrolytlösung E2 der ersten Elektrolytlösung E1 entsprechen. Insbesondere enthält die zweite Elektrolytlösung E2 ebenfalls eine dreiwertige Chromverbindung, bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, sowie wenigstens ein ein Salz und eine Säure oder Base zur Einstellung eines geeigneten pH-Werts. Das Salz, bei dem es sich wie bei der ersten Elektrolytlösung E1 um ein Alkalimetallsulfat, beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat, handeln kann, dient zur Erhöhung der Leitfähigkeit Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der zweiten Elektrolytlösung E2 liegt bei we-

nigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei 20g/l oder mehr. Der pH-Wert der zweiten Elektrolytlösung E2 wird durch Zugabe der Säure oder Base, beispielsweise Schwefelsäure, auf einen bevorzugten Wert zwischen 2,0 und 5,0 und insbesondere auf pH = 4,0 eingestellt.

[0044] Die Temperatur der zweiten Elektrolytlösung E2 in dem hinteren Elektrolysetanks 1c ist zweckmäßig zwischen 25°C und 70°C und liegt bevorzugt zwischen 25°C und 40°C, und beträgt insbesondere 35°C.

[0045] Die in den Elektrolysetanks 1a-1c angeordneten Anodenpaare AP werden so mit elektrischem Gleichstrom beaufschlagt, dass in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c jeweils eine ausreichend hohe Stromdichte vorliegt, um eine elektrolytische Abscheidung einer chromhaltigen (insbesondere einer Cr-III-haltigen) Schicht zu erzeugen. Die hierfür notwendige Mindest-Stromdichte ist dabei abhängig von der Bandgeschwindigkeit und beträgt bspw. bei einer (minimalen) Bandgeschwindigkeit von 100 m/min ca. 15 bis 20 A/dm². Mit höherer Bandgeschwindigkeit steigt die für eine elektrolytische Abscheidung einer chromhaltigen Schicht erforderliche Mindest-Stromdichte an.

[0046] Je nach Bandgeschwindigkeit steht das als Kathode geschaltete und durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitete Metallband M während einer Elektrolysedauer t₁ in den beiden vorderen Elektrolysetanks 1a, 1b elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der ersten Elektrolytlösung E1 und anschließend während einer Elektrolysedauer t₂ in dem hinteren Elektrolysetank 1c in elektrolytisch wirksamen Kontakt mit der zweiten Elektrolytlösung E2. Bei Bandgeschwindigkeiten zwischen 100 und 700 m/min liegt die Elektrolysedauer in jedem der Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c zwischen 0,5 und 2,0 Sekunden. Bevorzugt werden so hohe Bandgeschwindigkeiten eingestellt, dass die Elektrolysedauer in jedem Elektrolysetank 1a, 1b, 1c kleiner als 2 Sekunden ist und insbesondere zwischen 0,6 Sekunden und 1,8 Sekunden liegt. Die gesamte Elektrolysedauer t_G = t₁ + t₂, in der das Metallband M über alle Elektrolysetanks 1a-1c hinweg elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der ersten und der zweiten Elektrolytlösung E1, E2 steht, beträgt entsprechend zwischen 1,8 und 5,4 Sekunden. Die Elektrolysedauer in den einzelnen Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c kann dabei einerseits durch die Bandgeschwindigkeit und andererseits durch die Dimensionierung der Elektrolysetanks 1a-1c angepasst werden.

[0047] Bei Einstellung einer Stromdichte in den jeweiligen Elektrolysetanks 1a-1c, die größer als die Mindest-Stromdichte ist, wird auf wenigstens einer Seite des Metallbands M in dem vorderen Elektrolysetank 1a und in dem mittleren Elektrolysetanks 1b jeweils eine Schicht abgeschieden, die Chrom und Chromoxid/ Chromhydroxid sowie Chromcarbide und bei Verwendung einer sulfathaltigen ersten Elektrolytlösung E1 ggf. Chromsulfate enthält. In jedem der beiden Elektrolysetanks 1a, 1b wird dabei eine Schicht B1 bzw. B2 erzeugt, wobei sich die Zusammensetzung der Schichten B1, B2, insbesondere in Bezug auf den Anteil von Chromoxid/ Chromhydroxid,

unterscheiden kann, wenn in dem vorderen Elektrolysetank 1a und dem mittleren Elektrolysetanks 1b unterschiedliche Elektrolyseparameter, insb. unterschiedliche Stromdichten und Temperaturen, eingesetzt werden.

[0048] In dem hinteren Elektrolysetank 1c wird auf wenigstens einer Seite des Metallbands M eine obere Schicht B3 abgeschieden, die zumindest im Wesentlichen aus reinem Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht. Der Gewichtsanteil des Chromoxids/ Chromhydroxids an der Gesamtgewichtsaufgabe der oberen Schicht B3 liegt dabei zweckmäßig bei mindestens 90%, bevorzugt bei mehr als 95%.

[0049] In Figur 3 ist schematisch eine Schnittdarstellung eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrolytisch beschichteten Metallbands M gezeigt. Auf einer Seite des Metallbands M ist dabei eine Beschichtung B aufgebracht, die sich aus den einzelnen Schichten B1, B2, B3 zusammensetzt. Jede einzelne Schicht B1, B2, B3 wird dabei in einem der Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c auf die Oberfläche appliziert.

[0050] Die beiden unteren, der Oberfläche des Metallbands M zugewandten Schichten B1, B2 enthalten als wesentliche Bestandteile metallisches Chrom (Chrommetall) sowie Chromoxide (CrOx) / Chromhydroxide sowie Chromcarbide und ggf. Chromsulfate, wobei die Zusammensetzung der einzelnen Schichten B1, B2 insbesondere in Bezug auf ihren jeweiligen Gewichtsanteil von Chrommetall und Chromoxid/ Chromhydroxid, gleich oder unterschiedliche sein kann, je nachdem ob in den beiden vorderen Elektrolysetanks 1a, 1b dieselben oder unterschiedliche Elektrolyseparameter verwendet worden sind. Die der Oberfläche des Metallbands M abgewandte obere Schicht B2 enthält im Wesentlichen nur Chromoxide (CrOx) und/oder Chromhydroxide und insbesondere keine Chromcarbide und kaum metallisches Chrom und kaum Chromsulfate.

[0051] Der Schichtaufbau der auf dem Metallsubstrat abgeschiedenen Schichten B1, B2, B3 lässt sich durch GDOES- Spektren (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) nachweisen. Auf dem Metallband M scheidet sich zunächst in den beiden vorderen Elektrolysetanks 1a, 1b eine metallische Chromschicht mit einer Dicke von 10-15 nm ab. Die Oberfläche dieser Schicht oxidiert und liegt hauptsächlich als Chromoxid in der Form Cr₂O₃ oder als MischOxid-Hydroxid in der Form Cr₂O₂(OH)₂ vor. Diese Oxidschicht ist wenige Nanometer dick. Zusätzlich bilden sich, durch die komplette Schicht gleichmäßig eingebaut, Chrom-Kohlenstoff und Chromsulfat-Verbindungen, welche aus der Reduktion des organischen Komplexbildners bzw. dem Sulfat der Elektrolytlösung gebildet werden. Typische GDOES-Spektren der in den einzelnen Elektrolysetanks abgeschiedenen Schichten B1, B2 zeigen in den ersten Nanometern der Schicht einen starken Anstieg des Sauerstoffsignals, woraus sich erschließen lässt, dass die Oxidschicht an der Oberfläche der jeweiligen Schicht konzentriert ist (Figur 4).

[0052] Die Zusammensetzung der Schichten kann

nach der EURO-Norm DIN EN 10202 (Cr-oxides photometric: (euro-norm) step 1: 40 ml NaOH (330g/L), reaction at 90 °C for 10 minutes, oxidation with 10 ml 6% H₂O₂, photometric @ 370 nm) ermittelt werden.

[0053] Nach der elektrolytischen Beschichtung wird das mit der Beschichtung B versehene Metallband M gespült, getrocknet und eingeölt (beispielsweise mit DOS). Danach kann das elektrolytisch mit der Beschichtung B beschichtete Metallband M mit einer organischen Auflage versehen werden. Die organische Auflage wird dabei in bekannter Weise bspw. durch Lackieren oder Auflaminieren einer Kunststoffolie auf die Oberfläche der Beschichtung B, also auf die obere Schicht B3 aus Chromoxid/ Chromhydroxid, appliziert. Die obere Schicht B3 aus Chromoxid/ Chromhydroxid bietet dabei eine gute Haftgrundlage für das organische Material der Auflage. Bei der organischen Auflage kann es sich beispielsweise um einen organischen Lack oder um Polymerfilme aus thermoplastischen Polymeren wie PET, PE, PP oder Mischungen davon handeln. Die organische Auflage kann bspw. in einem "Coil-Coating"-Verfahren oder in einem Tafel-Verfahren appliziert werden, wobei das beschichtete Metallband in dem Tafel-Verfahren zunächst in Tafeln zerteilt wird, die anschließend mit einem organischen Lack lackiert oder mit einem Polymerfilm beschichtet werden.

[0054] In Figur 2 ist eine zweite Ausführungsform einer Bandbeschichtungsanlage mit acht in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks 1a-1h gezeigt. Die Elektrolysetanks 1a-1h sind dabei in drei Gruppen gruppiert, nämlich eine vordere Gruppe mit den beiden ersten Elektrolysetanks 1a, 1b, eine mittlere Gruppe mit den in Bandlaufrichtung nachfolgenden Elektrolysetanks 1c-1f und eine hintere Gruppe mit den beiden letzten Elektrolysetanks 1g und 1h.

[0055] In der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks 1a, 1b und in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks 1c, 1d, 1e, 1f befindet sich jeweils die erste Elektrolytlösung E1, die organische Komplexbildner, insbesondere Formiate, enthält. Die hintere Gruppe von Elektrolysetanks 1g, 1h ist mit der zweiten Elektrolytlösung E2 befüllt, die frei von organischen Substanzen und insbesondere frei von Komplexbildnern ist.

[0056] Mit der in Figur 2 gezeigten Anordnung einer Bandbeschichtungsanlage kann derselbe Schichtaufbau mit den Schichten B1, B2 und B3 erzeugt werden, wie mit der in Figur 1 gezeigten Anlage. Durch die gruppenweise Anordnung der Elektrolysetanks 1a bis 1h kann jedoch die gesamte Elektrolysedauer erhöht werden. Dadurch kann mit höherer Bandgeschwindigkeit gearbeitet werden oder es können bei gleicher Bandgeschwindigkeit höhere Gewichtsauflagen der Schichten B1, B2, B3 erzeugt werden.

[0057] Zur Erzielung einer ausreichenden Korrosionsbeständigkeit für Verpackungsanwendungen weisen die Beschichtungen B bevorzugt eine gesamte Gewichtsauflage des Chroms von wenigstens 40 mg/m² und besonders bevorzugt von 70 mg/m² bis 180 mg/m² auf. Der im

Chromoxid/ Chromhydroxid enthaltenen Anteil der gesamten Gewichtsauflage des Chroms liegt dabei, gemittelt über die gesamte Auflage der Beschichtung B, bei wenigstens 15% und bevorzugt zwischen 20% und 40%.

5 Zweckmäßig weist die Beschichtung B insgesamt einen Chromoxid-Anteil mit einer Gewichtsauflage des als Chromoxid bzw. Chromhydroxid gebundenen Chroms von wenigstens 3 mg Chrom pro m² und insbesondere von 3 bis 15 mg/m² auf. Bevorzugt beträgt die Gewichtsauflage des als Chromoxid bzw. Chromhydroxid gebundenen Chroms, gemittelt über die gesamte Auflage der Beschichtung B, wenigstens 5 und bevorzugt mehr als 7 mg Chrom pro m². Eine gute Haftung von organischen Lacken oder thermoplastischen Polymermaterialien auf der Oberfläche der Beschichtung B kann bei Gewichtsauflagen des Chromoxids/ Chromhydroxids bis ca. 15 mg/m² erzielt werden. Ein bevorzugter Bereich für die Gewichtsauflage des Chromoxids/ Chromhydroxids in der Beschichtung B liegt daher zwischen 5 und 15 mg/m².

[0058] Die Dicke bzw. die Gewichtsauflage der einzelnen Schichten B1, B2, B3 lässt sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Elektrolysezeiten t₁, t₂ einstellen. Sobald eine ausreichend hohe Stromdichte in den Elektrolysetanks gewählt wird, hängt die Dicke bzw. die Gewichtsauflage der abgeschiedenen Schichten B1, B2, B3 nicht von der Stromdichte sondern (bei gleichbleibender Temperatur der Elektrolytlösung) nur noch von der Elektrolysezeit t₁, t₂ ab, in der sich das Metallband M elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der ersten bzw. der zweiten Elektrolytlösung E1, E2 befindet.

[0059] Der Chromoxid/ Chromhydroxid-Anteil an der gesamten Gewichtsauflage der Beschichtung B kann daher durch die Elektrolysedauer t₂ eingestellt werden, in der sich das Metallband M in dem hinteren Elektrolysetank 1c oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks 1g, 1h elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der zweiten Elektrolytlösung E2 befindet. Diese Elektrolysedauer t₂ ist wiederum von der Dimensionierung der hinteren Elektrolysetank 1c bzw. 1g, 1h sowie der Bandgeschwindigkeit abhängig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung (B) beschichteten Metallbands (M), wobei die Beschichtung (B) Chrommetall und Chromoxid/Chromhydroxid enthält und elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung, welche eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts enthält, auf das Metallband (M) aufgebracht wird, indem das Metallband (M) während einer Elektrolysedauer elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband (M)

- mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung nacheinander durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a bis 1h) geleitet wird, wobei zumindest der in Bandlaufrichtung gesehen erste Elektrolysetank (1c; 1h) oder eine vordere Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) mit einer ersten Elektrolytlösung (E1) befüllt ist und der in Bandlaufrichtung gesehen letzte Elektrolysetank (1c; 1h) oder eine hintere Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) mit einer zweiten Elektrolytlösung (E2) befüllt ist, wobei die zweite Elektrolytlösung (E2) außer der dreiwertigen Chromverbindung sowie dem wenigstens einen Salz und der wenigstens einen Säure oder Base keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von organischen Komplexbildnern und frei von Pufferungsmitteln ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem letzten Elektrolysetank (1c; 1h) oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) eine zumindest im Wesentlichen aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid bestehende Schicht abgeschieden wird, wobei diese Schicht bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Zusammensetzung der ersten Elektrolytlösung (E1) und der zweiten Elektrolytlösung (E2) unterscheidet, wobei die erste Elektrolytlösung (E1) und die zweite Elektrolytlösung (E2) neben der dreiwertigen Chromverbindung bevorzugt wenigstens ein Salz und wenigstens eine Säure oder Base enthält und frei von Chloridionen und frei von Pufferungsmitteln ist und die erste Elektrolytlösung (E1) bevorzugt organische Komplexbildner, insbesondere in Form von Formiaten, bevorzugt in Form von Kalium- oder Natriumformiat, enthält.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband (M) mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) nacheinander durch die Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a - 1h) geleitet wird, wobei die Bandgeschwindigkeit (v) mindestens 100 m/min beträgt und bevorzugt zwischen 200 m/min und 750 m/min liegt und dass das Metallband (M) zur elektrolytischen Abscheidung der Beschichtung (B) während einer ersten Elektrolysedauer (t1) in Kontakt mit der ersten Elektrolytlösung (E1) und während einer zweiten Elektrolysedauer (t2) in Kontakt mit der zweiten Elektrolytlösung (E2) gebracht wird, wobei die gesamte Elektrolysedauer (tG = t1 + t2) bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 6,0 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,5 Sekunden
- liegt und die erste Elektrolysedauer (t1), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der ersten Elektrolytlösung (E1) steht, bevorzugt kleiner als 2,0 Sekunden ist und die zweite Elektrolysedauer (t2), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der zweiten Elektrolytlösung (E2) steht, bevorzugt kleiner als 2,0 Sekunden ist.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste und die zweite Elektrolytlösung (E1, E2) eine über das Volumen des jeweiligen Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a bis 1h) gemittelte Temperatur im Bereich von 20°C bis 65°C und bevorzugt im Bereich von 30°C bis 55°C und besonders bevorzugt zwischen 35°C und 45°C aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Elektrolytlösung (E1) und die zweite Elektrolytlösung (E2) eine dreiwertige Chromverbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), Cr(III)-Nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), Cr(III)-Oxalat (CrC_2O_4), Cr(III)-Acetat ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClCr}_3\text{O}_{22}$), Cr(III)-Formiat ($\text{Cr}(\text{OOCH})_3$) oder eine Mischung davon umfasst und dass die erste Elektrolytlösung (E1) und die zweite Elektrolytlösung (E2) wenigstens ein die Leitfähigkeit erhöhendes Salz enthält, wobei das Salz bevorzugt wenigstens ein Alkalimetallsulfat, insbesondere Kalium- oder Natriumsulfat, enthält und die erste Elektrolytlösung (E1) und die zweite Elektrolytlösung (E2) frei von Halogeniden und insbesondere frei von Chlorid- und Bromid-Ionen ist.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Elektrolytlösung (E1) und/oder die zweite Elektrolytlösung (E2) einen pH-Wert (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) im Bereich von 2,3 bis 5,0, bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 aufweist, wobei der pH-Wert durch Zugabe wenigstens einer Säure zur ersten oder zweiten Elektrolytlösung eingestellt wird, wobei die wenigstens eine Säure bevorzugt Schwefelsäure umfasst oder bevorzugt aus Schwefelsäure besteht.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der ersten Elektrolytlösung (E1) und/oder in der zweiten Elektrolytlösung (E2) wenigstens 10g/l und bevorzugt mehr als 15 g/l beträgt und besonders bevorzugt bei 20 g/l oder mehr liegt.
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der

- zweiten Elektrolytlösung (E2) aufgebrachte Schicht aus Chromoxid/Chromhydroxid eine gesamte Gewichtsaufgabe des Chromoxids und/oder des Chromhydroxids von wenigstens 3 mg/m², bevorzugt von 7 mg/m² bis 10 mg/m² aufweist. 5
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem elektrolytischen Aufbringen der Beschichtung (B) eine Auflage aus einem organischen Material, insbesondere einem Lack oder einem thermoplastischen Kunststoff, insbesondere einer Polymerfolie aus PET, PE, PP oder einer Mischung davon, auf die Beschichtung (B), insbesondere auf die obere Schicht (B3) der Beschichtung (B) aufgebracht wird. 10
11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch Verwendung einer geeigneten Anode bei der elektrolytischen Abscheidung der Beschichtung (B) eine Oxidation von Chrom(III) aus der dreiwertigen Chromverbindung der Elektrolytlösung (E) zu Chrom(VI) unterbunden wird, wobei die Anode insbesondere frei von Edelstahl und Platin ist. 20
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode eine Außenfläche oder Beschichtung aus einem Metalloxid, insbesondere Iridiumoxid, oder aus einem Mischmetalloxid, insbesondere aus Iridium-Tantal-Oxid, enthält oder daraus besteht. 30
13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei zur Herstellung der zweiten Elektrolytlösung (E2) die dreiwertige Chromverbindung, die bis auf unvermeidbare Verunreinigungen oder Restbestandteile von organischen Rückständen befreit worden ist, das wenigstens eine Salz sowie die wenigstens eine Säure oder eine Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts in Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung zur Komplexbildung mindestens 5 Tage, bevorzugt 7 Tage, stehen gelassen wird und danach eine Feineinstellung des pH-Werts durch Zugabe einer Säure oder Base erfolgt. 35
14. Elektrolysesystem zum elektrolytischen Abscheiden einer chrom- und chromoxid- und/oder chromhydroxidhaltigen Beschichtung (B) auf der Oberfläche eines Metallbands (B), wobei das Elektrolysesystem umfasst: 40
- wenigstens einen mit einer ersten Elektrolytlösung (E1) gefüllten ersten Elektrolysetank (1a), oder eine Gruppe von vorderen Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c), welche jeweils mit einer ersten Elektrolytlösung (E1) gefüllt sind, 45
 - einen mit einer zweiten Elektrolytlösung (E1) gefüllten letzten Elektrolysetank (1c), oder eine 50
- Gruppe von hinteren Elektrolysetanks (1g, 1h), welche jeweils mit einer zweiten Elektrolytlösung (E2) gefüllt sind, wobei sich die Zusammensetzung der ersten Elektrolytlösung (E1) und der zweiten Elektrolytlösung (E2) dahingehend voneinander unterscheidet, dass die erste Elektrolytlösung (E1) eine dreiwertige Chromverbindung sowie wenigstens ein Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens eine Säure oder einer Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts sowie organische Komplexierungsmittel enthält und die zweite Elektrolytlösung (E2) außer einer dreiwertigen Chromverbindung sowie wenigstens einem Salz zur Erhöhung der Leitfähigkeit und wenigstens einer Säure oder einer Base zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts keine weiteren Bestandteile enthält und insbesondere frei von Pufferungsmitteln ist, 55
- wobei das Metallband (M) zur elektrolytischen Abscheidung der Passivierungsschicht mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung durch die Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c; 1a bis 1h) geleitet wird, wodurch die Oberfläche elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der ersten und der zweiten Elektrolytlösung (E1, E2) kommt,
 - wodurch sich in dem ersten Elektrolysetank (1a) oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b, 1c) eine Schicht aus Chrommetall und Chromoxid und ggf. weiteren Chromverbindungen abscheidet,
 - und sich in dem letzten Elektrolysetank (1c) oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) eine Schicht abscheidet, die zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid besteht.
15. Metallband, insbesondere Stahlband, mit einer durch elektrolytische Abscheidung auf einer Oberfläche des Metallbands erzeugten Beschichtung (B), welche Chrom und Chromoxid/Chromhydroxid enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Beschichtung (B) aus einer der Oberfläche des Metallbands zugewandten ersten Schicht und einer darauf aufliegenden zweiten Schicht zusammensetzt, wobei die erste Schicht metallisches Chrom enthält und die zweite Schicht zumindest im Wesentlichen nur aus Chromoxid und/oder Chromhydroxid besteht und bevorzugt einen Gewichtsanteil von Chromoxid und/oder Chromhydroxid von mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95 % aufweist. 55

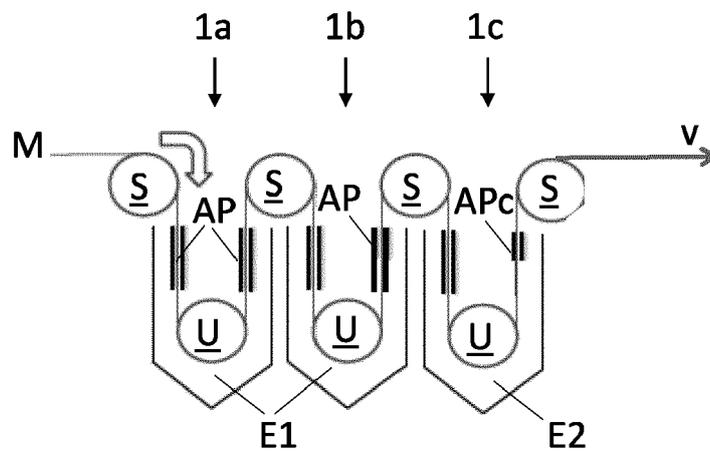


Fig. 1

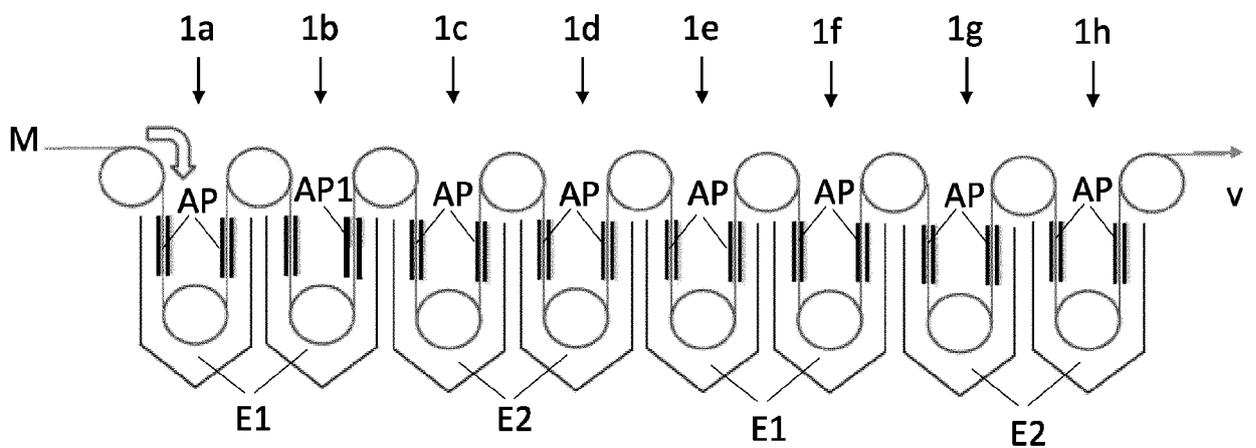


Fig. 2

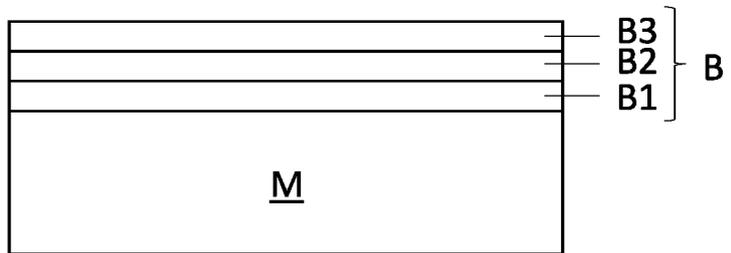


Fig. 3

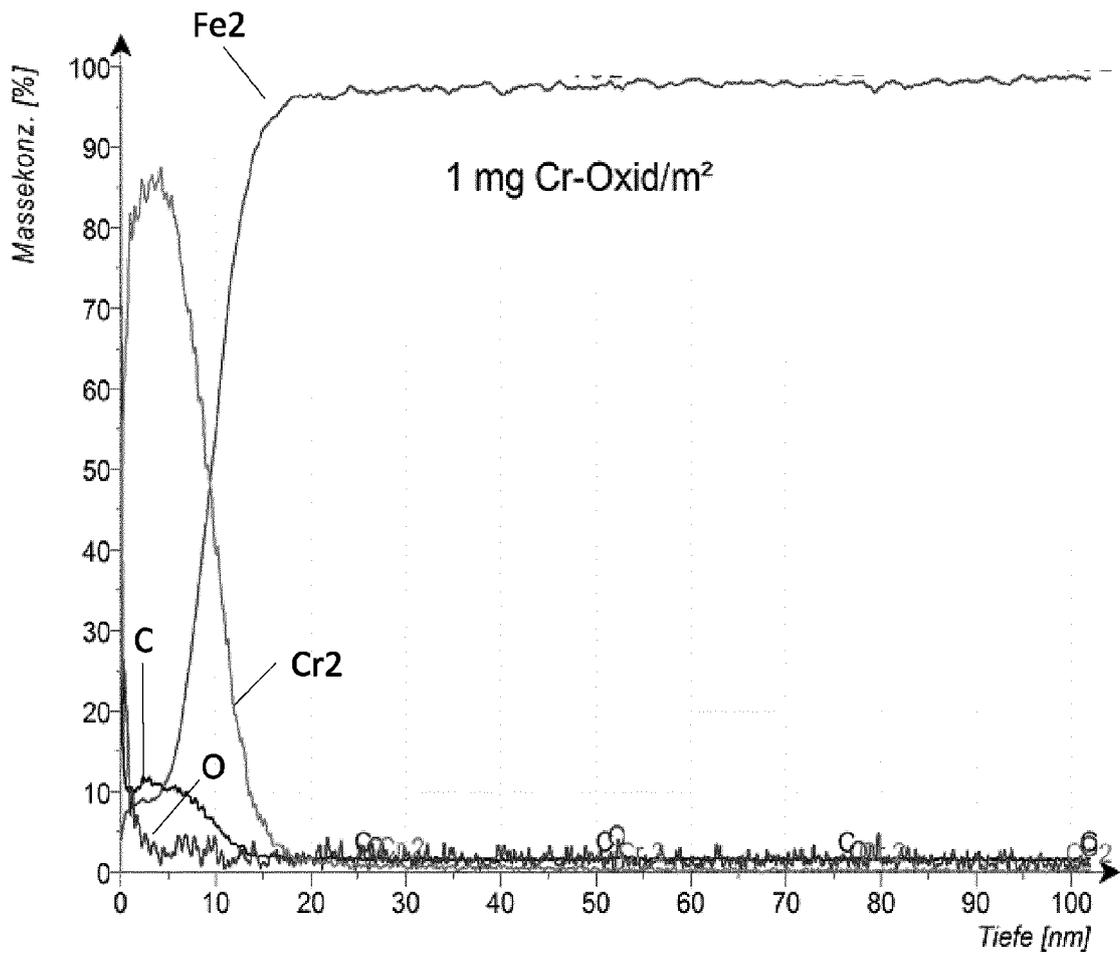


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 20 15 6814

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	EP 3 666 931 A1 (THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH [DE]; THYSSENKRUPP AG [DE]) 17. Juni 2020 (2020-06-17) * Absatz [0015]; Ansprüche 9, 10, 13, 14; Abbildungen 2-5; Tabellen 1-3 * * Absatz [0022] * * Absatz [0032] - Absatz [0033] * * Absatz [0052] * * Absatz [0065] *	1,2, 4-10,15	INV. C25D3/06 C25D9/08 C25D9/10 C25D7/06
X	EP 3 146 091 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 29. März 2017 (2017-03-29) * Absatz [0010]; Anspruch 1; Beispiel 8; Tabelle 3 * * Absatz [0015] - Absatz [0016] * * Absatz [0025] * * Absatz [0029] * * Absatz [0033] * * Absatz [0042] - Absatz [0043] * * Absatz [0053] *	1,3,5-8, 10-14	
X	US 5 330 605 A (TANAKA ATSUO [JP] ET AL) 19. Juli 1994 (1994-07-19) * Spalte 5, Zeilen 34-39 * * Spalte 5, Zeilen 47-65 *	15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
A	WO 2015/037391 A1 (OKUNO CHEM IND CO [JP]) 19. März 2015 (2015-03-19) * Absatz [0032] * * Absatz [0051] - Absatz [0052] *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. September 2020	Prüfer Telias, Gabriela
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 20 15 6814

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-09-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	EP 3666931	A1	17-06-2020	BR 102019025858 A2	23-06-2020
CA 3064669 A1				13-06-2020	
CN 111321431 A				23-06-2020	
DE 102018132075 A1				18-06-2020	
EP 3666931 A1				17-06-2020	
JP 2020109205 A				16-07-2020	
KR 20200074031 A				24-06-2020	
US 2020190679 A1				18-06-2020	
20	EP 3146091	A1	29-03-2017	EP 3146091 A1	29-03-2017
ES 2744566 T3				25-02-2020	
WO 2015177315 A1				26-11-2015	
25	US 5330605	A	19-07-1994	CA 2013162 A1	27-09-1991
DE 4009839 A1				02-10-1991	
FR 2660240 A1				04-10-1991	
GB 2242159 A				25-09-1991	
US 5330605 A				19-07-1994	
30	WO 2015037391	A1	19-03-2015	JP WO2015037391 A1	02-03-2017
TW 201518557 A				16-05-2015	
WO 2015037391 A1				19-03-2015	
35	-----				
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2015177314 A1 [0004]
- WO 2014079909 A1 [0006]