

(19)



(11)

EP 3 434 807 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.01.2019 Patentblatt 2019/05

(51) Int Cl.:
C23C 22/36 (2006.01) **C23C 22/12** (2006.01)
C23C 22/08 (2006.01) **C23C 22/73** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18160491.9**

(22) Anmeldetag: **07.03.2018**

(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

(30) Priorität: **28.07.2017 DE 102017117080**

(71) Anmelder:
• **ThyssenKrupp Rasselstein GmbH**
56626 Andernach (DE)
• **thyssenkrupp AG**
45143 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **Marmann, Andrea, Dr.**
54498 Piesport (DE)
• **Lommel, Tanja, Dr.**
56567 Neuwied (DE)
• **Kasdorf, Tatjana**
56626 Andernach (DE)
• **Schleich, Martin**
56648 Saffing (DE)

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

(54) **STAHLBLECH MIT EINER KONVERSIONSSCHICHT, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
EINES KONVERSIONSBESCHICHTETEN STAHLBLECHS UND BEHANDLUNGSMITTEL ZUR
APPLIZIERUNG EINER KONVERSIONSSCHICHT AUF EINEM STAHLBLECH**

(57) Bereitgestellt wird ein Stahlblech, insbesondere ein bandförmiges Schwarzblech, mit einer Konversionsschicht, die aus in Wasser gelösten Komponenten erzeugt ist, wobei die Komponenten ausgewählt sind aus
i) Hexafluorotitanat,

ii) Zinkphosphat,
iii) Phosphorsäure,
iv) einem Gemisch aus beliebigen von i) bis iii),
mit der Maßgabe, dass die Komponenten i), ii) und iii) keine organischen Bestandteile enthalten.

EP 3 434 807 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Stahlblech mit einer Konversionsschicht, ein Verfahren zur Herstellung eines konversionsbeschichteten Stahlblechs und ein Behandlungsmittel zur Applizierung einer Konversionsschicht auf einem Stahlblech.

[0002] Zum Schutz metallischer Oberflächen vor Korrosion sind Verfahren bekannt, in denen die metallische Oberfläche mit einer Beschichtung aus einem anderen, in der Regel unedleren Metall (wie z.B. Zink und Chrom) versehen wird. So ist es z.B. bekannt, Stahlbleche mit Zink oder Chrom oder auch mit Zinn (welches allerdings im Vergleich zu Stahl edler ist) zu beschichten. Zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere im Lebensmittelbereich, werden bspw. sehr umfangreich verzinnzte Feinstbleche (Weißbleche) verwendet. Weißbleche zeichnen sich durch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und ein gutes Umformverhalten sowie ihre Schweißbarkeit aus und eignen sich deshalb sehr gut zur Herstellung von Verpackungen, wie z.B. Getränkedosen.

[0003] Weißblech besitzt hervorragende Eigenschaften als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und wird seit vielen Jahrzehnten zu diesem Zweck hergestellt und verarbeitet. Zinn, welches beim Weißblech die korrosionshemmende Beschichtung darstellt, ist allerdings aufgrund der weltweiten Verknappung der Ressource zu einem relativ wertvollen Material geworden. Als Alternative zu Weißblech sind insbesondere zur Verwendung als Verpackungsstahl aus dem Stand der Technik elektrolytisch mit Chrom beschichtete Stahlbleche bekannt, welche als Zinn-freies Stahlblech ("Tin Free Steel", TFS) oder als "Electrolytic Chromium Coated Steel (ECCS)" bezeichnet werden. Diese zinnfreien Stahlbleche zeichnen sich einerseits durch ein gutes Haftvermögen für Lacke oder organische Schutzbeschichtungen (bspw. aus PP oder PET) aus, weisen andererseits bei der Durchführung des Beschichtungsverfahrens aufgrund der toxischen und gesundheitsgefährdenden Eigenschaften der zur Beschichtung verwendeten Chrom-VIhaltigen Materialien allerdings erhebliche Nachteile auf.

[0004] Um das Stahlblech gegen Korrosion zu schützen und einen guten Haftgrund für Lackierungen und Kunststoffbeschichtungen zu erzeugen, werden auf der Stahlblechoberfläche häufig Konversionsschichten aufgebracht. Die gezielte Erzeugung einer Konversionsschicht auf einem Stahlblech (Schwarzblech) verhindert die Korrosion des Stahlblechs oder verlangsamt diese zumindest stark.

[0005] Unter Konversionsschichten versteht man nichtmetallische, sehr dünne Schichten auf einer Metalloberfläche, die in der Regel durch chemische Reaktion einer wässrigen Behandlungslösung mit dem metallischen Untergrund erzeugt werden. Konversionsbeschichtungen gewährleisten insbesondere bei dünnen Stahlblechen (Feinstbleche mit Dicken im Bereich von 0,1 bis 0,5 mm) einen sehr wirksamen Korrosionsschutz, einen guten Haftgrund für Lackierungen und Kunststoffe und sie vermindern Oberflächenreibung und Abrieb.

[0006] Aus dem Stand der Technik sind elektrolytische Verfahren zum Aufbringen von Konversionsschichten auf Stahlbleche bekannt. Dabei wurden häufig Konversionssichten mit Chromelektrolyten auf der Basis des krebserzeugenden Chrom(VI)-oxid erzeugt. Chrom(VI)-haltige Konversionsschichten kommen jedoch aufgrund gesetzlicher Verbote immer seltener zum Einsatz. Alternativen zum klassischen Chrom(VI)-Elektrolyt sind Behandlungen auf der Basis von Chrom(III)-oxid oder komplexen Fluoriden (Titan-, Zirkoniumverbindungen). Eine weitere Möglichkeit zum Erzeugen einer Konversionsschicht ist das Phosphatieren mittels wässriger Phosphat-Lösungen.

[0007] Aus der DE 101 61 383 A1 ist ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen, darunter auch Stahloberflächen, mit einer von Chrom(VI)-Verbindungen freien wässrigen Zusammensetzung bekannt, wobei die wässrige Zusammensetzung neben dem Lösemittel Wasser mindestens einen organischen Filmbildner mit einem wasserlöslichen oder wasserdispersierten Polymer, einen Gehalt an Kationen und/oder Hexa- bzw. Tetrafluorokomplexen von Kationen ausgewählt aus Ti, Zr, Hf, Si, Al und B, mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem Partikeldurchmesser von 0,005 μm bis 0,2 μm sowie optional ein Silan und/oder Siloxan und ebenfalls optional einen Korrosionsinhibitor enthält.

[0008] Herkömmliche, kommerziell erhältliche chromfreie Mittel zum Erzeugen von Konversionsschichten auf Metall enthalten entweder Filmbildner oder organische Lösemittel. Filmbildner sind in der Regel Polymere, die der Konversionsschicht verschiedene nützliche Eigenschaften, wie Haftvermögen, verleihen. Allerdings fordern diese Polymere einen erhöhten Aufwand beim Applizieren der Mittel und sie verteuern die Mittel. Die in herkömmlichen, chromfreien Mitteln zum Erzeugen von Konversionsschichten enthaltenen Lösemittel sind in der Regel kostspieliger als Wasser, stellen in gewissem Umfang eine Gesundheitsbeeinträchtigung beim Aufbringen der Konversionsschicht dar und gehören in den meisten Fällen zu den so genannten VOC (volatile organic compound), die aus Umweltgründen vermieden werden sollen.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines chromfreien Mittels zum Erzeugen von Konversionsschichten auf Stahlblechen. Die Erfindung soll ferner Stahlbleche mit einer chromfreien Konversionsschicht sowie ein Verfahren zu deren Herstellung aufzeigen, welche möglichst kostengünstig herstellbar sind und als Ersatz für zinnfreies Stahlblech (TFS bzw. ECCS) und Weißblech eingesetzt werden können und insbesondere hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit und bezüglich des Haftvermögens für Lacke oder organische Beschichtungen vergleichbar mit Weißblech oder zinnfreiem Stahlblech sein sollen.

[0010] Gelöst werden diese Aufgaben mit einem Stahlblech gemäß Anspruch 1, einem Verfahren zur Herstellung

eines konversionsbeschichteten Stahlblechs gemäß Anspruch 7 sowie durch ein Behandlungsmittel zur Applizierung einer Konversionsschicht auf einem Stahlblech gemäß Anspruch 10.

[0011] Das Stahlblech gemäß der Erfindung, bei dem es sich insbesondere um ein bandförmiges Schwarzblech oder auch um ein mit einer metallischen Korrosionsschutzschicht beschichtetes Stahlblech handeln kann, weist auf mindestens einer Oberfläche eine Konversionsschicht auf, die mindestens eine der Komponenten

- i) Hexafluorotitanat,
- ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
- iii) Phosphorsäure,
- iv) oder ein Gemisch der Komponenten i) bis iii) enthält, wobei die Konversionsschicht keine organischen Stoffe beinhaltet.

[0012] Bevorzugt besteht die Konversionsschicht aus einer der Komponenten i) bis iii) oder einem Gemisch dieser Komponenten, besonders bevorzugt aus einem Gemisch der Komponenten i) und ii) oder einem Gemisch aller drei Komponenten i), ii) und iii).

[0013] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stahlblechs wird ein metallbeschichtetes oder unbeschichtetes Stahlblech (Schwarzblech) verwendet, dessen Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt entfettet, anschließend mit Wasser oder einer anderen Spülflüssigkeit gespült und schließlich in einem weiteren Schritt ein Nassfilm einer Konversionsschicht aufgebracht wird, indem auf wenigstens eine entfettete Oberfläche des Stahlblechs ein Nassfilm einer chromfreien Behandlungslösung, die ausschließlich aus anorganischen Komponenten besteht, appliziert wird, wobei der Nassfilm der Konversionsschicht aus in Wasser gelösten Komponenten erzeugt ist und die Komponenten ausgewählt sind aus Hexafluorotitanat, Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat, Phosphorsäure, und/oder einem Gemisch dieser Komponenten, mit der Maßgabe, dass die Komponenten keine organischen Stoffe und auch keine anorganischen Partikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von mehr als 0,005 µm enthalten. Die Volumenaufgabe des Nassfilms liegt dabei bevorzugt im Bereich von 1 ml/m² bis 10 ml/m². Der Nassfilm der Konversionsschicht wird abschließend in einem letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens getrocknet.

[0014] Bevorzugt besteht die chromfreie Behandlungslösung nur aus Wasser und einer der Komponenten Hexafluorotitanat, Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat oder Phosphorsäure, oder einem Gemisch dieser Komponenten, besonders bevorzugt aus einem Gemisch der Komponenten Hexafluorotitanat und Zinkphosphat oder einem Gemisch der Komponenten Hexafluorotitanat, Zinkphosphat und Phosphorsäure. Beim Trocknen des aus der wässrigen Behandlungslösung erzeugten Nassfilms der Konversionsschicht verdunstet das Lösemittel (Wasser), so dass die getrocknete Konversionsschicht in diesen bevorzugten Ausführungsbeispielen nur aus den wirksamen Komponenten der chromfreien Behandlungslösung besteht, also aus Hexafluorotitanat, Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat sowie Phosphorsäure, oder einem Gemisch dieser wirksamen Komponenten.

[0015] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert. Die Erfindung wird nachfolgend näher erläutert:

Ausgangsprodukt eines erfindungsgemäßen Stahlblechs ist bevorzugt ein kaltgewalztes, geglühtes und nachgewalztes bzw. dressiertes Stahlblech aus einem Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 20 - 1000 Gew.-ppm. Zweckmäßig hat das Stahlblech (Schwarzblech) folgende Eigenschaften:

- Festigkeit: 300-1000 MPa
- Bruchdehnung: 1-40 %
- Dicke: 0,05-0,49 mm
- Oberflächen-Rauheit: 0,1 - 1 µm

[0016] Bei dem Stahl des Stahlblechs kann es sich bspw. um einen ferritischen Stahl oder auch um einen mehrphasigen Stahl handeln, der mehrere Gefügebestandteile aufweist, insbesondere Ferrit, Martensit, Bainit und/oder Restaustenit. Solche mehrphasigen Stähle zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit von mehr als 500 MPa bei gleichzeitig guter Bruchdehnung von mehr als 10% aus. Im Hinblick auf die vorgesehene Verwendung des erfindungsgemäß behandelten Schwarzblechs als Verpackungsstahl werden bevorzugt die in der DIN EN 10202:2001: "Kaltgewalzte Verpackungsblecherzeugnisse (elektrolytisch verzinkt und verchromt)" definierten Güten des Stahlblechs eingehalten. In dieser Norm sind u.a. Analyse und mechanische Kennwerte des Stahls definiert. Die Güten liegen insbesondere zwischen TS230 (weiche Haubenofengüte, Streckgrenze 230 MPa) bis TH620 (DO, 620MPa). Bei dem Stahlblech kann es sich auch um ein metallbeschichtetes Stahlblech, bspw. ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech, handeln.

[0017] Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird das bevorzugt in Bandform vorliegende Stahlblech mit einer Bandgeschwindigkeit von bevorzugt mehr als 200 m/min und bis zu 750 m/min bewegt und einer elektrochemischen Vorbehandlung unterzogen. Dabei wird das bewegte Stahlblech zunächst gereinigt und entfettet. Das Reinigen und Entfetten erfolgt zweckmäßig in einem Elektrolyten unter Schaltung des Stahlblechs als Kathode. Eine Entfettung

ist zweckmäßig, weil das kaltgewalzte und rekristallisationsgeglühte Stahlblech in der Regel nach dem Rekristallisationsglühen nachgewalzt bzw. dressiert wird, wobei bspw. beim Nassnachwalzen mit einer Wasser-Öl-Suspension oder auch beim Trockennachwalzen die Stahlblechoberflächen durch Öl, Eisenabrieb, Seifen und andere Verschmutzungen kontaminiert werden. Diese Kontamination wird durch den Reinigungsschritt beseitigt.

[0018] Zur Reinigung und Entfettung des Stahlblechs kann das Stahlblech bspw. durch einen Reinigungstank mit einer alkalischen Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösung geleitet werden. Die Konzentration des alkalischen Entfettungsmittels liegt bevorzugt zwischen 20 und 100 g/l bei Badtemperaturen von 20 - 70 °C. Eine Entfettung des Schwarzblechs erfolgt zweckmäßig in zwei Schritten, wobei in einem ersten Schritt ein Tauchverfahren und im zweiten Schritt ein elektrolytisches Verfahren mit Stromdichten von 2 bis 30 A/dm² durchgeführt wird. Nach dem Entfetten wird jede Bandseite des Schwarzblechs bspw. durch eine Dreifachkaskadenspüle mit jeweils 10-30 m³/h Wasser gespült. Ein Entfernen von Oxidresten kann erforderlichenfalls durch Einleiten des Schwarzblechbands in weitere Reinigungstanks mit einer Salzsäure- oder Schwefelsäurebeize mit einer Konzentration von bspw. 10 bis 120 g/l in zwei aufeinanderfolgenden Tauchgängen erfolgen, gefolgt von einer Tauchspüle mit einem Tauchgang. Die Temperaturen der Beizlösung und des Spülwassers liegen typisch zwischen 20 und 60°C.

[0019] Nach der Reinigung und Entfettung kann eine weitere elektrochemische Behandlung des Stahlblechs durchgeführt werden, um eine homogene Stahloberfläche auszubilden, die eine gute Haftgrundlage für eine Konversionsschicht bildet. In dieser weiteren elektrochemischen Behandlung wird das Stahlblech als Anode geschaltet und durch einen alkalischen Elektrolyten geleitet. Bei dem alkalischen Elektrolyten kann es sich bspw. um eine Natriumhydroxid-Lösung oder um eine Natriumcarbonat-Lösung (Na₂CO₃) handeln.

[0020] Nach der anodischen Behandlung in dem alkalischen Elektrolyten wird das Stahlblech mit Wasser oder einer anderen Spülflüssigkeit gespült und danach getrocknet. Die Trocknung kann bspw. in einem Durchlaufofen oder mit einer Blasvorrichtung erfolgen, mit der ein laminarer Heißluftstrom auf die Oberfläche des sich bewegenden Stahlblechs geblasen wird.

[0021] Nach dem Spülen und Trocken erfolgt das Applizieren der Konversionsschicht auf wenigstens eine Oberfläche des Stahlblechs. Hierbei wird ein Nassfilm einer wässrigen, chromfreien und ausschließlich auf anorganischen Komponenten basierenden Behandlungslösung auf die elektrochemisch vorbehandelte und getrocknete Oberfläche des Stahlblechs appliziert. Dies kann zweckmäßig in einem No-rinse-Verfahren erfolgen, in dem ein Spülen nach dem Aufbringen der Nassschicht unterbleibt. Die wässrige Behandlungslösung, welche die Konversionsbeschichtung ausbildet, kann bspw. mit einem Rollcoater auf die Oberfläche des Stahlblechs appliziert oder mit Sprühdüsen, z.B. mit einem Rotationsprüher, aufgesprüht werden.

[0022] Nach dem Applizieren des Nassfilms der Behandlungslösung wird die dadurch ausgebildete Konversionsschicht getrocknet. Hierfür kann das Stahlblech bspw. durch einen Bandtrockner geführt werden, um den Nassfilm der Konversionsschicht zu trocknen. Das Trocknen erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 50 - 250° C. Nach dem Trocknen der Konversionsschicht verbleibt auf der Oberfläche des Stahlblechs, (pro Seite) eine Trockenauflage der so ausgebildeten Konversionsschicht mit einem Flächengewicht von 1 bis 1000 mg/m², bevorzugt von 10 mg/m² bis 400 mg/m². Die gewünschte Trockenauflage der Konversionsschicht lässt sich dabei durch die im Applikationsschritt pro Zeiteinheit zugeführte Menge der wässrigen Behandlungslösung einstellen. Erforderlichenfalls kann das Flächengewicht der aufgetragenen Konversionsschicht noch vor dem Trocknen durch Abquetschen überschüssiger Behandlungslösung angepasst werden.

[0023] Abschließend kann die Oberfläche der trockenen Konversionsschicht ggf. mit Dioctylsebacat (DOS), Acetyltributylcitrat (ATBC), Butylstearat (BSO) oder Polyalkylenglykol, insbesondere Polyethylenglykol (PEG, vorzugsweise mit einer Molmasse von 6000 g/Mol), oder Kombinationen davon nachbehandelt werden.

[0024] Die zur Konversionsbeschichtung des Stahlblechs verwendete wässrige Behandlungslösung enthält neben dem Lösemittel Wasser mindestens eine der folgenden Komponenten:

- i) Hexafluorotitanat,
- ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
- iii) Phosphorsäure,

oder ein Gemisch der Komponenten i) bis iii), mit der Maßgabe, dass die Komponenten i) bis iii), keine organischen Stoffe enthalten.

[0025] In bevorzugten Ausführungsbeispielen besteht die wässrige Behandlungslösung neben dem Lösemittel Wasser aus folgenden Komponenten oder Mischungen davon (alle Anteils- und Prozentangaben sind dabei auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes ausgewiesen ist):

- Hexafluorotitansäure [CAS: 17439-11-1],
- Zinkphosphat [CAS: 14485-28-0] und/oder Eisenphosphat [CAS: 10045-86-0],
- ein Gemisch aus Hexafluorotitansäure und Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,

- ein Gemisch aus Hexafluorotitansäure und Phosphorsäure,
- ein Gemisch aus Hexafluorotitansäure, Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat und Phosphorsäure oder
- ein Gemisch aus Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat und Phosphorsäure.

5 **[0026]** Die Wirksamkeit der Behandlungslösungen und die Eigenschaften der Konversionsschichten sind dabei von der Konzentration der jeweiligen Komponenten in der wässrigen Behandlungslösung sowie von der Volumenaufgabe der wässrigen Behandlungslösung auf der Stahlblechoberfläche abhängig.

[0027] Die vorgenannten Komponenten der Konversionsschicht können bspw. in der wässrigen Behandlungslösung in den folgenden Konzentrationen eingesetzt werden, wobei diese Konzentrationen auch für beliebige Gemische der
10 Komponenten untereinander gelten:

Hexafluorotitansäure: 1%, 3%, 5%, 7% und 10%, wobei diese Werte auch als Randbereiche für beliebige denkbare Konzentrationsbereiche aufgefasst werden können;

15 Zinkphosphat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$): 1%, 3%, 5%, 7% und 10% und die entsprechend daraus ableitbaren Konzentrationsbereiche;

Eisenphosphat (FePO_4): 1%, 3%, 5%, 7% und 10% und die entsprechend daraus ableitbaren Konzentrationsbereiche;

20 Zinkphosphat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) und/oder Eisenphosphat (FePO_4) im Gemisch mit Phosphorsäure: Konzentrationsangaben, wie vorstehend für Zinkphosphat und Eisenphosphat) plus 1,4%, 2,3%, 3,2%, 4,2% und 5,5% Phosphorsäure und deren entsprechende davon abgeleitete Konzentrationsbereiche;

TiPO_4 , d.h. ein Gemisch aus Hexafluorotitansäure und Zinkphosphat mit einem Zusatz von Phosphorsäure im Verhältnis von 1:2,5:1 bis 4:10:4 bei einer Startkonzentration einer Komponente, wie vorstehend für Hexafluorotitansäure und Zinkphosphat ausgewiesen.

25 **[0028]** Bei den erfindungsgemäßen Konversionsschichten, die Titan enthalten, also insbesondere bei den Konversionsschichten aus Hexafluorotitanat oder einem aus einem Gemisch von Hexafluorotitanat mit einem Phosphat, hat sich eine bevorzugte Trockenaufgabe bezogen auf Titan im Bereich von 1 mg/m² bis 50 mg/m², bevorzugt im Bereich von 10 mg/m² bis 40 mg/m², ergeben. Bei den erfindungsgemäßen Konversionsschichten die Phosphat enthalten, also insbesondere bei den Konversionsschichten aus oder mit Zinkphosphat oder Eisenphosphat, hat sich eine bevorzugte
30 Trockenaufgabe bezogen auf Phosphationen im Bereich von 10 mg/m² bis 1000 mg/m² und bevorzugt im Bereich von 100 mg/m² bis 400 mg/m² ergeben.

Beispiele

35 **[0029]** Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung im Einzelnen erläutert. Die dabei angegebenen Konzentrationen der Komponenten der Behandlungslösungen, welche zur Ausbildung einer Konversionsschicht auf eine Oberfläche eines Stahlblechs appliziert werden, beziehen sich auf die Behandlungslösung selbst und nicht auf ggf. verwendete Ansatzlösungen höherer Konzentration. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Gewichtsanteile der wirksamen Komponenten in der wässrigen Behandlungslösung, unabhängig davon, ob die eingesetzten Rohstoffe
40 selbst schon in verdünnter Form, z. B. als wässrige Lösungen, vorlagen.

[0030] Für Untersuchungen an den Ausführungsbeispielen wurden Prüfbleche in Form von Schwarzblechen (unbeschichtete, kaltgewalzte Stahlbleche) mit einer Dicke von 0,27 mm verwendet. Die Oberfläche der Prüfbleche wurde zunächst einer kathodischen Entfettung in 5%iger Natriumcarbonatlösung Na_2CO_3 (Zeit = 30 s, Temperatur = 38 °C, Strom = 5 A/dm³) unterzogen und danach mit Wasser und VE-Wasser gespült. Auf die entfettete Oberfläche wurde mit
45 einem Rollcoater (LARA) ein Nassfilm der wässrigen Behandlungslösungen gemäß **Tabelle 1** aufgebracht und anschließend im Trockenschrank (Zeit = 50 s, Temperatur 98°C) getrocknet. Die sich ergebende Auflage der Konversionsschicht (Trockenaufgabe der Behandlungslösung) ist in Tabelle 1 angegeben. Anschließend wurden die Oberflächen der konversionsbeschichteten Prüfbleche untersucht. Dabei wurde die Trockenaufgabe der Konversionsbeschichtung mittels RFA bestimmt und die Prüfbleche wurden in der zyklischen Voltammetrie vermessen, um die Elektronentransfer-Barriere
50 zu bestimmen. Gemessen wurde hierbei die Stromdichte bei einem Potenzial von -770 mV. Dieses ist charakteristisch für die Oxidation des Eisens in seine zweiwertige Form. Je höher der Messwert, desto höher die Oxidierbarkeit. Die Ergebnisse der Bestimmung der Trockenaufgabe und der zyklischen Voltammetrie sind **Tabelle 1** zu entnehmen.

[0031] Die Messwerte der zyklischen Voltammetrie der **Tabelle 1** zeigen bei Konversionsschichten aus Hexafluorotitanat relativ hohe Werte, was für eine Durchlässigkeit der Schicht spricht. Die Konversionsschichten, die Phosphate (Zinkphosphat, Eisenphosphat) enthalten, zeigen durchweg niedrige Messwerte, was für eine deckende und dichtere Schicht spricht. In Bezug auf die Oxidierbarkeit weisen die phosphathaltigen Konversionsschichten demnach bessere Eigenschaften und insbesondere eine höhere Korrosionsbeständigkeit auf. Die Kombination von Hexafluorotitanat bzw. Hexafluorotitansäure mit Zinkphosphat zeigt überraschend gute Ergebnisse hinsichtlich der zyklischen Voltammetrischen Mes-
55

sungen ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^3$ - $50 \mu\text{A}/\text{cm}^3$). Diese Werte liegen im Bereich komplex aufgebauter, kommerziell erhältlicher Mittel zur Herstellung von Konversionsschichten auf Metallen. Die positiven Eigenschaften der titanhaltigen Konversionsschichten und der phosphathaltigen Konversionsschichten können vereint werden, wenn die wässrige Behandlungslösung aus einem Gemisch von Hexafluorotitanat bzw. Hexafluorotitansäure und Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat mit Wasser als Lösemittel erzeugt wird, insbesondere mit Gewichtsanteilen für die Hexafluorotitansäure von 1 bis 10 % und für das Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat von (insgesamt) 1 bis 10 %. Diesem bevorzugten Gemisch kann auch noch Phosphorsäure zugegeben werden, bspw. in einem Gewichtsanteil von 1 bis 10%. Die Zugabe von Phosphorsäure hat den Vorteil, dass sich das Zinkphosphat damit lösen lässt.

[0032] Auf die getrockneten Konversionsschichten wurden danach vier verschiedene Lackierungen (Goldlack AN 101.597 mit einer Auflage von $5 \text{ g}/\text{m}^2$; Goldlack BPA ni Metlac 816714 mit einer Auflage von $5 \text{ g}/\text{m}^2$; Goldlack GL 300 MF mit einer Auflage von $5 \text{ g}/\text{m}^2$; Weißlack BPA ni Valspar R 1016 mit einer Auflage von $15 \text{ g}/\text{m}^2$) aufgetragen und die lackierten Prüfbleche wurden Belastungstests unterzogen (Umformung und Sterilisation) und mit dem Gitterschnitt-Test und der Erichsen-Teilung getestet, um die Lackhaftung zu bewerten. Dabei wurde ein Punkte-Bewertungssystem verwendet, in dem je nach Qualität der Lackhaftung Punkte von 0 (keine Haftung) bis 7 (optimale Haftung) vergeben worden sind. Die Punkte die sich bei einer Konversionsschicht für die verschiedenen Lacke ergeben haben, wurden addiert und die Summe dieser Addition ist in **Tabelle 2** aufgeführt. Je größer der Summenwert, desto besser ist das Haftungsvermögen der betreffenden Konversionsschicht für organische Lacke.

[0033] Aus **Tabelle 2** ist ersichtlich, dass die Konversionsschichten aus Hexafluorotitanat die besten Ergebnisse in Bezug auf die Lackhaftung zeigen, wobei das Haftungsvermögen mit zunehmender Auflage steigt. Bei den Konversionsschichten mit Phosphaten (Zinkphosphat, Eisenphosphat) zeigte sich, dass niedrigere Auflagen tendenziell für die Lackhaftung besser sind und dass Zinkphosphat gegenüber Eisenphosphat bei gleicher Auflage ein besseres Haftungsvermögen aufweist. Zink hat demnach einen positiven Einfluss auf die Lackhaftung. Zink kann dabei in einer Auflage vorliegen, die einem beliebigen der vorgenannten Auflagenbereiche entspricht, wenn die Konversionsschicht die Komponente Zinkphosphat enthält. Als besonders vorteilhaft haben sich Konversionsschichten mit einem Gewichtsanteil von 1 % bis zu 5% des Zink (bezogen auf die Gesamtmenge der Konversionsschicht), bevorzugt von 2 bis 4 Gew.% Zink erwiesen.

[0034] Die Ergebnisse der Lackhaftung wurden mit Vergleichsproben von herkömmlichen zinnfreien Stahlblechen (ECCS bzw. TFS) sowie mit Stahlblechen die mit dem kommerziell erhältlichen Mittel "Bonderite®" von Henkel beschichtet worden sind, verglichen. Die herkömmlichen zinnfreien Stahlblechen (ECCS bzw. TFS) haben dabei eine Gesamtpunktzahl von 115 und die mit "Bonderite®" beschichteten Stahlbleche haben je nach Auflage Gesamtpunktzahlen im Bereich von 88 bis 118 erzielt.

[0035] Durch Vergleichsversuche mit verschiedenen Auflagen (Flächengewicht) der Konversionsschichten konnte gezeigt werden, dass die Konversionsbeschichtung aus Hexafluorotitanat bis zu einer Auflage von ca. $50 \text{ mg}/\text{m}^2$ (bezogen auf Titan) gute Ergebnisse liefert. Ein bevorzugter Bereich der (auf Titan bezogenen) Auflage der Konversionsschicht liegt daher im Bereich von 1 bis $50 \text{ mg}/\text{m}^2$, bevorzugter 3 bis $40 \text{ mg}/\text{m}^2$, insbesondere 10 bis $40 \text{ mg}/\text{m}^2$ oder auch 20 bis $40 \text{ mg}/\text{m}^2$ oder 15 bis $30 \text{ mg}/\text{m}^2$.

[0036] Bei der Phosphat-Beschichtung werden gute Ergebnisse bis zu einer Auflage von ca. $500 \text{ mg}/\text{m}^2$ (bezogen auf das Phosphation PO_4) erreicht. Ein bevorzugter Bereich der auf Phosphat (PO_4) bezogenen Auflage der Konversionsschicht liegt daher im Bereich von 10 bis $500 \text{ mg}/\text{m}^2$, bevorzugter 20 bis $400 \text{ mg}/\text{m}^2$, insbesondere 50 bis $300 \text{ mg}/\text{m}^2$, oder auch 100 bis $250 \text{ mg}/\text{m}^2$ oder 150 bis $300 \text{ mg}/\text{m}^2$.

[0037] In einem weiteren Test wurde die Umformfähigkeit der lackierten Probenbleche untersucht. Hierfür wurden die lackierten Probenbleche durch Tiefziehen zu β -2-Näpfen umgeformt. Dabei hat sich gezeigt, dass auch bei hohen Umformungen die Konversionsschichten aus Hexafluorotitanat (Hexafluorotitansäure) am vorteilhaftesten sind. Allerdings hat sich gezeigt, dass die titanhaltigen Konversionsschichten mit Beschichtungsauflagen $> 40 \text{ mg}/\text{m}^2$ im Umformtest keine guten Ergebnisse liefern, weshalb für die titanhaltigen Konversionsschichten Beschichtungsauflagen von weniger als $40 \text{ mg}/\text{m}^2$ bevorzugt werden.

[0038] Es wurden weiterhin Untersuchungen ausgeführt, bei denen die konversionsbeschichteten Prüfbleche mit Folien beschichtet wurden (an Stelle einer Lackierung). Nach dem Tiefziehen von Standardnäpfen aus den folienbeschichteten Prüfblechen wurden Untersuchungen hinsichtlich der Folienablösung vorgenommen.

[0039] Die Ergebnisse zeigen für jede der erfindungsgemäßen Behandlungslösungen nach kurzzeitiger thermischer Nachbehandlung sehr gute Haftungswerte, die jenen der kommerziellen komplexen Konversionsmittel mit organischen Stoffen ebenbürtig sind.

[0040] Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen insgesamt, dass komplexe Behandlungslösungen zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Stahlblechen, die organische Stoffe (wie Polymere und organische Filmbildner) sowie organische Verbindungen in Partikelform mit Partikelgrößen von mehr als 50 nm enthalten, nicht erforderlich sind, um eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute Haftung für organische Lacke und Kunststofffolien zu erreichen. Rein anorganische, in der Zusammensetzung einfachere, auf die wirksamen Bestandteile beschränkte und damit kostengünstigere Behandlungslösungen führen gemäß der Erfindung zu vergleichbaren Ergebnissen, die auch

EP 3 434 807 A1

durchaus vergleichbar sind mit herkömmlichen chromhaltigen Konversionsschichten auf Stahlblechen.

[0041] Dabei kann im Rahmen der Erfindung festgestellt werden, dass eine Beschichtung mit der wirksamen Komponente Titan im Bereich von Titanaufgaben von 1 mg/m² bis 50 mg/m², bevorzugt im Bereich von 10 mg/m² bis 40 mg/m² gute Ergebnisse liefert. Bei den phosphathaltigen Konversionsschichten gemäß der Erfindung wirkt das Element Zink positiv auf die Eigenschaften ein und zeigt bis zu einer Zink-Konzentration von 5% gute Ergebnisse.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne größeren Installationsaufwand in eine vorhandene Beschichtungsanlage, z.B. in eine Bandbeschichtungsanlage zur Herstellung von ECCS (bzw. TFS) integriert werden. Die Bandgeschwindigkeit beträgt in solchen Bandbeschichtungsanlagen typischerweise 80 - 600 m/min.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt die Vorteile einer chromfreien, ausschließlich auf anorganischen Komponenten basierenden und damit umweltschonenden und nicht gesundheitsgefährdenden sowie sehr kostengünstigen Konversionsbeschichtung auf Stahlblechen. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Stahlbleche eignen sich hervorragend zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere von Dosen, und können daher die herkömmlich als Verpackungsstahl verwendeten Weißbleche und zinnfreien Stahlbleche (TFS bzw. ECCS) ersetzen. Die erfindungsgemäß mit einer Konversionsschicht beschichteten Schwarzbleche (kaltgewalzte Stahlbleche ohne Metallbeschichtung) sind hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit durchaus vergleichbar mit Weißblech und weisen ähnlich gute Hafteigenschaften für organische Lacke und Kunststoffbeschichtungen (bspw. aus PP oder PET) auf, wie die zinnfreien Stahlbleche (TFS bzw. ECCS).

Tabelle 1

Nr.	wirksame Komponente	Konzentration (Gew.%)	Lösemittel	Auflage (mg/m ²)	Zyklische Voltammetrie (µA/cm ²) 1.Zyklus/2.Zyklus
1	Hexafluorotitansäure	1,0	Wasser	5,0	118,8
2	Hexafluorotitansäure	3,0	Wasser	12,0	93,0
3	Hexafluorotitansäure	5,0	Wasser	13,0	131,4
4	Hexafluorotitansäure	7,0	Wasser	28,0	114,0
5	Hexafluorotitansäure	10,0	Wasser	39,0	154,0
6	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	1,0 1,4	Wasser	120	12,6
7	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	3,0 2,3	Wasser	205	15,2
8	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	5,0 3,2	Wasser	383	21,0
9	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	7,0 4,1	Wasser	417	10,7
10	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	10,0 5,5	Wasser	592	7,7
11	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	1,0 4,5	Wasser	348	24,5
12	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	3,0 5,7	Wasser	583	18,7
13	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	5,0 6,9	Wasser	671	24,2

EP 3 434 807 A1

(fortgesetzt)

Nr.	wirksame Komponente	Konzentration (Gew.%)	Lösemittel	Auflage (mg/m ²)	Zyklische Voltammetrie (µA/cm ²) 1.Zyklus/2.Zyklus
14	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	7,0 8,1	Wasser	968	14,5
15	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	10,0 9,9	Wasser	1153	57,6
16	Hexafluorotitansäure Zinkphosphat Phosphorsäure	1,0 2,0 3,0	Wasser	52,0	
17	Hexafluorotitansäure Zinkphosphat Phosphorsäure	1,0 2,5 1,0	Wasser	52,4	17,2/38,0

Tabelle 2

Nr.	wirksame Komponente	Konzentration (Gew.%)	Lösemittel	Auflage (mg/m ²)	Gesamtpunktzahl Lackhaftung
1	Hexafluorotitansäure	1,0	Wasser	5,0	115
2	Hexafluorotitansäure	3,0	Wasser	12,0	116
3	Hexafluorotitansäure	5,0	Wasser	13,0	118
4	Hexafluorotitansäure	7,0	Wasser	28,0	120
5	Hexafluorotitansäure	10,0	Wasser	39,0	130
6	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	1,0 1,4	Wasser	120	109
7	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	3,0 2,3	Wasser	205	90
8	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	5,0 3,2	Wasser	383	110
9	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	7,0 4,1	Wasser	417	65
10	Zinkphosphat Phosphorsäure (85%ig)	10,0 5,5	Wasser	592	77
11	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	1,0 4,5	Wasser	348	88
12	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	3,0 5,7	Wasser	583	86
13	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	5,0 6,9	Wasser	671	78
14	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	7,0 8,1	Wasser	968	98
15	Eisenphosphat Phosphorsäure (85%ig)	10,0 9,9	Wasser	1153	83

(fortgesetzt)

Nr.	wirksame Komponente	Konzentration (Gew.%)	Lösemittel	Auflage (mg/m ²)	Gesamtpunktzahl Lackhaftung
16	Hexafluorotitansäure Zinkphosphat Phosphorsäure	1,0 2,0 3,0	Wasser	52,0	
17	Hexafluorotitansäure Zinkphosphat Phosphorsäure	1,0 2,5 1,0	Wasser	52,4	87

Patentansprüche

1. Stahlblech mit einer Konversionsschicht auf mindestens einer Oberfläche des Stahlblechs, wobei die Konversionsschicht mindestens eine der folgenden Komponenten enthält:

- i) Hexafluorotitanat,
- ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
- iii) Phosphorsäure,

mit der Maßgabe, dass die Komponenten i), ii) und iii) jeweils keine organischen Bestandteile enthalten.

2. Stahlblech nach Anspruch 1, wobei die Konversionsschicht aus einer der folgenden Komponenten oder einer Mischung dieser Komponenten besteht:

- i) Hexafluorotitanat,
- ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
- iii) Phosphorsäure,

mit der Maßgabe, dass die Komponenten i), ii) und iii) jeweils keine organischen Bestandteile enthalten.

3. Stahlblech nach Anspruch 1 oder 2, wobei auf die Konversionsschicht ein organischer Lack und/oder ein Kunststofffilm aufgetragen ist.

4. Stahlblech nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Konversionsschicht Phosphationen enthält.

5. Stahlblech nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Auflage des Hexafluorotitanat in der Konversionsschicht bezogen auf Titan im Bereich von 1 mg/m² bis 50 mg/m², bevorzugt im Bereich von 10 mg/m² bis 40 mg/m², liegt.

6. Stahlblech nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Auflage des Phosphats in der Konversionsschicht bezogen auf Phosphationen im Bereich von 10 mg/m² bis 1000 mg/m², bevorzugt im Bereich von 100 mg/m² bis 400 mg/m², liegt.

7. Verfahren zur Herstellung eines konversionsbeschichteten Stahlblechs, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen eines Stahlblechs, insbesondere in der Form eines Stahlbands;
- b) kathodische Entfettung mindestens einer Oberfläche des Stahlblechs;
- c) Aufbringen eines Nassfilms einer Konversionsschicht auf die entfettete Oberfläche des Stahlblechs, wobei der Nassfilm der Konversionsschicht aus in Wasser gelösten Komponenten erzeugt ist und die Komponenten ausgewählt sind aus:

- i) Hexafluorotitanat,
- ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
- iii) Phosphorsäure, und

iv) einem Gemisch aus beliebigen von i) bis iii),

mit der Maßgabe, dass die Komponenten keine organischen Stoffe enthalten;
d) Trocknen des Nassfilms der Konversionsschicht.

5 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei ein organischer Lack und/oder ein Kunststofffilm auf die getrocknete Konversionsschicht aufgetragen wird.

10 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei nach der kathodischen Entfettung die entfettete Oberfläche des Stahlblechs anodisch in einem alkalischen Elektrolyten polarisiert wird.

10. Behandlungsmittel zur Applizierung einer Konversionsschicht auf einem Stahlblech, wobei das Behandlungsmittel Wasser und mindestens eine Komponente, ausgewählt aus

- 15 i) Hexafluorotitanat,
ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
iii) Phosphorsäure und
iv) einem Gemisch aus beliebigen von i) bis iii),

20 mit der Maßgabe enthält, dass die Komponenten i), ii) und iii) frei von organischen Bestandteilen sind.

11. Behandlungsmittel nach Anspruch 10, wobei das Behandlungsmittel aus Wasser und einem Gemisch aus Hexafluorotitanat, Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat und Phosphorsäure besteht.

25 12. Behandlungsmittel nach Anspruch 10, wobei das Behandlungsmittel aus Wasser und einer der folgenden Komponenten oder einer Mischung dieser Komponenten besteht:

- 30 i) Hexafluorotitanat,
ii) Zinkphosphat und/oder Eisenphosphat,
iii) Phosphorsäure,

mit der Maßgabe, dass die Komponenten i), ii) und iii) jeweils keine organischen Bestandteile enthalten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 16 0491

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)
X	EP 2 826 569 A1 (THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH [DE]) 21. Januar 2015 (2015-01-21) * Absatz [0011] - Absatz [0032]; Ansprüche *	1-12	INV. C23C22/36 C23C22/12 C23C22/08 C23C22/73
X	JP 2006 009046 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD) 12. Januar 2006 (2006-01-12) * Beispiel 17; Tabellen 1,4 *	1-3,5,7,8,10,12	
X	DE 10 2011 002837 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19. Juli 2012 (2012-07-19) * Absatz [0031] - Absatz [0043]; Ansprüche; Beispiele *	1-5,7-10,12	
X	WO 2016/121275 A1 (TOYO KOHAN CO LTD) 4. August 2016 (2016-08-04) * Ansprüche; Beispiel 2 *	1-4,6-8,10,12	
X,P	-& EP 3 252 189 A1 (TOYO KOHAN CO LTD [JP]; TOYO SEIKAN KAISHA LTD [JP]) 6. Dezember 2017 (2017-12-06)	1-4,6-8,10,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Oktober 2018	Prüfer Mauger, Jeremy
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 : mündliche 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 18 16 0491

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.

10-10-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2826569 A1	21-01-2015	BR 102014017368 A2	06-10-2015
		CA 2855673 A1	16-01-2015
		CN 104294348 A	21-01-2015
		DE 102013107506 A1	22-01-2015
		EP 2826569 A1	21-01-2015
		ES 2634870 T3	29-09-2017
		JP 2015028210 A	12-02-2015
		RU 2014128191 A	27-01-2016
		US 2015024222 A1	22-01-2015

JP 2006009046 A	12-01-2006	JP 4487651 B2	23-06-2010
		JP 2006009046 A	12-01-2006

DE 102011002837 A1	19-07-2012	CN 103429795 A	04-12-2013
		DE 102011002837 A1	19-07-2012
		EP 2665846 A1	27-11-2013
		ES 2547091 T3	01-10-2015
		JP 6061864 B2	18-01-2017
		JP 2014503038 A	06-02-2014
		US 2013299379 A1	14-11-2013
		WO 2012097927 A1	26-07-2012

WO 2016121275 A1	04-08-2016	CN 107208301 A	26-09-2017
		EP 3252189 A1	06-12-2017
		JP 5986342 B1	06-09-2016
		JP WO2016121275 A1	27-04-2017
		TW 201641704 A	01-12-2016
		US 2018016693 A1	18-01-2018
		WO 2016121275 A1	04-08-2016

EP 3252189 A1	06-12-2017	CN 107208301 A	26-09-2017
		EP 3252189 A1	06-12-2017
		JP 5986342 B1	06-09-2016
		JP WO2016121275 A1	27-04-2017
		TW 201641704 A	01-12-2016
		US 2018016693 A1	18-01-2018
		WO 2016121275 A1	04-08-2016

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

- DE 10161383 A1 [0007]