



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.06.2020 Patentblatt 2020/25

(51) Int Cl.:
C25D 3/06 (2006.01) **C25D 7/06** (2006.01)
C25D 17/00 (2006.01) **C25D 9/10** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19206952.4**

(22) Anmeldetag: **04.11.2019**

(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

• **thyssenkrupp AG**
45143 Essen (DE)

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

(30) Priorität: **13.12.2018 DE 102018132074**

(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 DREIWERtigen CHROMVERBINDUNG**

(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 (E), welche eine dreiwertige Chromverbindung enthält, auf das Metallband (M) aufgebracht wird, indem das Metallband (M) als Kathode geschaltet in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird. Eine effiziente Abscheidung der Beschichtung mit einem hohen Chromoxid-Anteil wird erreicht, wenn das Metallband (M) nacheinander mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a bis 1h) geleitet wird, wobei in dem in Bandlaufrichtung gesehen ersten Elektrolysetank (1a) oder in einer vorderen Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) eine niedrige Stromdichte (j_1), in einem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank (1c) oder in einer mittleren Gruppe von Elektrolysetanks (1c - 1f) eine mittlere Stromdichte (j_2) und in einem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank (1h) oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) eine hohe Stromdichte (j_3) vorliegt, wobei $j_1 \leq j_2 < j_3$ ist und die niedrige Stromdichte (j_1) größer als 20 A/dm² ist.

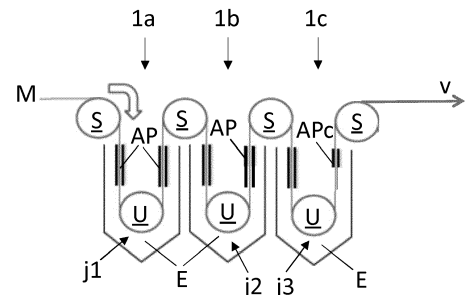


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung beschichteten Metallbands nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[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 Elektrolytlösung geleitet wird, welche eine dreiwertige Chromverbindung (Cr-III) enthält. Dabei wurde beobachtet, dass die Zusammensetzung der Beschichtung, die je nach den in der Elektrolytlösung neben der dreiwertigen Chromverbindung (Cr-III) noch enthaltenen Komponenten außer den Bestandteilen Chrommetall und Chromoxid auch noch Chromsulfate und Chromcarbide enthalten kann, ganz wesentlich von den Stromdichten der Elektrolyse abhängt, die beim elektrolytischen Abscheidungsprozess in den Elektrolysetanks, in denen die Elektrolytlösung enthalten ist, an den Anoden eingestellt werden. Es wurde festgestellt, 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 Gewichtsauflage der abgeschiedenen Beschichtung besteht und bei Stromdichten oberhalb einer zweiten Stromdichteschwelle (Regime III) eine teilweise Zersetzung der applizierten Beschichtung erfolgt, so dass die Gewichtsauflage 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 Gesamtgewichtsauflage 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.

[0005] 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.

[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines möglichst effizienten und energiesparenden Verfahrens zur Herstellung eines mit einer Beschichtung aus Chrom und Chromoxid beschichteten Metallbands auf Basis einer Elektrolytlösung mit einer dreiwertigen Chromverbindung.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0008] In dem Verfahren gemäß der Erfindung wird eine Beschichtung, die Chrommetall und Chromoxid enthält, elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung, die eine dreiwertige Chromverbindung enthält, auf ein Metallband, insbesondere ein Stahlband, aufgebracht, indem das Metallband als Kathode geschaltet 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 in dem in Bandlaufrichtung gesehen ersten Elektrolysetank oder in einer vorderen Gruppe von Elektrolysetanks eine niedrige Stromdichte j_1 , in einem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank oder in einer mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eine mittlere Stromdichte j_2 und in einem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks eine hohe Stromdichte j_3 vorliegt, wobei $j_1 \leq j_2 < j_3$ ist und die niedrige Stromdichte j_1 größer als 20 A/dm² ist.

[0009] Die niedrige Stromdichte $j_1 > 20$ A/dm² ist dabei so ausgewählt, dass sich in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks bereits eine Beschichtung auf dem Metallband abscheidet, die Chrom und/oder Chromoxid enthält. Mit dem gewählten unteren Grenzwert für die Stromdichte von 20 A/dm² lassen sich auch bei niedrigen Bandgeschwindigkeiten (von bspw. $v = 100$ m/min) bereits Chrom und/oder Chromoxid enthaltende Beschichtungen abscheiden. Zur Erzielung eines hohen Durchsatzes sind Bandgeschwindigkeiten von $v \geq 100$ m/min bevorzugt.

[0010] Durch die Aufteilung der in Bandlaufrichtung hintereinander angeordneten Elektrolysetanks und Einstellung unterschiedlicher, in Bandlaufrichtung ansteigender Stromdichte in den einzelnen Elektrolysetanks ist es möglich, einerseits hohe Bandgeschwindigkeiten von 100 m/min oder mehr einzuhalten, und andererseits eine genügend hohe Gewichtsauflage der Beschichtung auf wenigstens einer Seite des Metallbands abzuscheiden, wobei die Beschichtung den für eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit erforderlichen Anteil des Chromoxids von wenigstens 5 mg/m², bevorzugt von mehr als 7 mg/m² aufweist.

[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.

[0012] Dadurch, dass in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eine, verglichen mit dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks, niedrigere Stromdichte j_1 bzw. j_2 eingesetzt wird, kann Energie gespart werden, da für die Beaufschlagung der Anoden in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks geringere elektrische Ströme benötigt werden. Dennoch wird eine genügend hohe Gewichtsauflage von Chromoxid in der Beschichtung erzeugt, da auch bei den niedrigeren Stromdichten j_1 und j_2 , die in dem ersten bzw. dem zweiten Elektrolysetank bzw. der vorderen und der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eingestellt werden, bereits zu einem gewissen Anteil Chromoxid auf dem Metallsubstrat abgeschieden wird. Der größere Anteil von Chromoxid wird in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks abgeschieden, weil darin die hohe Stromdichte j_3 eingestellt wird, bei der der Anteil des Chromoxids an der Gesamtauflage der Beschichtung höher ausfällt.

[0013] Da bereits in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks ein gewisser Gewichtsanteil der Gesamtauflage der abgeschiedenen Beschichtung, der bei ca. 9 bis 25 % liegt, auf das Chromoxid entfällt, bilden sich bereits in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten 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 dadurch 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 zunimmt. Somit kann, unter energiesparender Verwendung von niedrigeren Stromdichten j_1 und j_2 in dem ersten und dem zweiten Elektrolysetank bzw. der vorderen und mittleren Gruppe von Elektrolysetanks, eine genügend hohe Auflage von Chromoxid von bevorzugt mehr als 5 mg/m² auf der Oberfläche des Metallbands erzeugt werden.

[0014] Der in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks erzeugte Anteil des Chromoxids bildet aufgrund des höheren Sauerstoffanteils in der Beschichtung im Vergleich zu einem elektrolytischen Abscheiden mit höheren Stromdichten (und folglich geringerem Oxidanteil) eine dichtere Beschichtung aus, die zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit führt.

[0015] Die Verwendung von wenigstens drei hintereinander angeordneten Elektrolysetanks ermöglicht die Einhaltung einer hohen Bandgeschwindigkeit bei möglichst niedrigen Stromdichten, wodurch die Effizienz des Verfahrens gesteigert wird. Es hat sich gezeigt, dass zur Einhaltung einer bevorzugten Bandgeschwindigkeit von mindestens 100 m/min eine Stromdichte von wenigstens 25 A/dm² benötigt wird, damit eine Abscheidung einer Chrom-Chromoxidschicht auf wenigstens einer Oberfläche des Metallbands erfolgen kann. Diese Stromdichte von 25 A/dm² stellt den ersten Stromdich-

teschwellwert bei einer Bandgeschwindigkeit von ca. 100 m/min dar, der das Regime I (keine Chromabscheidung) von Regime II (Chromabscheidung mit linearem Zusammenhang zwischen Stromdichte und der Chrom-Gewichtsaufgabe der abgeschiedenen Beschichtung) abgrenzt.

[0016] Die Stromdichten (j_1, j_2, j_3) in den Elektrolysetanks werden jeweils an die Bandgeschwindigkeit angepasst, wobei zumindest im Wesentlichen ein linearer Zusammenhang zwischen der Bandgeschwindigkeit und der jeweiligen Stromdichte (j_1, j_2, j_3) vorliegt. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Stromdichte in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks kleiner ist als in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks. Eine geringere Stromdichte in dem ersten Elektrolysetank oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks erzeugt unmittelbar auf der Oberfläche des Metallbands eine dichte und damit korrosionsbeständige Chrom-Chromoxidbeschichtung mit einem relativ hohen Chromoxid-Anteil, der bevorzugt bei mehr als 8%, insbesondere zwischen 8 und 15% und besonders bevorzugt bei mehr als 10 Gew.% und liegt.

[0017] Zur Erzeugung der Stromdichten (j_1, j_2, j_3) in den Elektrolysetanks ist zweckmäßig in jedem Elektrolysetank wenigstens ein Anodenpaar mit zwei gegenüberliegenden Anoden angeordnet, wobei das Metallband zwischen den gegenüberliegenden Anoden eines Anodenpaares durchläuft. Dadurch kann eine gleichmäßige Stromdichteverteilung um das Metallband erzielt werden. Zweckmäßig sind die Anodenpaare jedes Elektrolysetanks dabei unabhängig voneinander mit elektrischem Strom beaufschlagbar, so dass in den Elektrolysetanks unterschiedliche Stromdichten (j_1, j_2, j_3) eingestellt werden können.

[0018] Um in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank eine hohe Stromdichte j_3 einstellen zu können, kann darin wenigstens ein Anodenpaar vorgesehen sein, welches im Vergleich zu den Anodenpaaren in den vorangehenden Elektrolysetanks eine geringere Ausdehnung in Bandlaufrichtung aufweist. Dadurch können alle Anodenpaare mit gleich viel elektrischem Strom betrieben werden und dennoch kann in dem letzten Elektrolysetank eine hohe Stromdichte j_3 eingestellt werden, die höher als die Stromdichte in den vorangehenden Elektrolysetanks ist. Weiterhin können durch die Verwendung eines verkürzten Anodenpaares in dem letzten Elektrolysetank die Anoden mit einem Gleichrichter gekoppelt werden, der über eine geringere Gleichrichterkapazität verfügt.

[0019] 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 Gewichtsaufgabe des Chrom von bevorzugt wenigstens 40 mg/m² und insbesondere von 70 mg/m² bis 180 mg/m². Der in der Beschichtung enthaltene Gewichtsanteil des Chromoxid an der gesamten Gewichtsaufgabe der Beschichtung liegt dabei bei wenigstens 5%, bevorzugt bei mehr als 10% und insbesondere bei 11 bis 16%. Eine kurze Elektrolysedauer von weniger als 1 Sekunde in jedem der Elektrolysetanks fördert (bei gleichbleibender Stromdichte) die Ausbildung von Chromoxid und hemmt die Ausbildung von metallischem Chrom, weshalb die Einhaltung kurzer Elektrolysedauern (t_E) auch in Bezug auf die Ausbildung einer Beschichtung mit einem möglichst hohen Chromoxid-Anteil zu bevorzugen ist.

[0020] Die gesamte Elektrolysedauer (t_E), in der das Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, ist - aufsummiert über alle Elektrolysetanks (1c - 1h) 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.

[0021] 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, eine Schicht mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Beschichtung, 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 enthaltende Schicht mit einem Gewichtsanteil des Chromoxid von mehr als 5%, insbesondere von 6 bis 15 % auf der Oberfläche des Metallbands abgeschieden werden und in dem zweiten Elektrolysetank oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks eine Chrommetall und Chromoxid enthaltende Schicht mit einem Gewichtsanteil des Chromoxid von weniger als 5%, insbesondere von 1 bis 3 %. In dem dritten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks wird in jedem Fall bei der hohen Stromdichte j_3 eine Schicht mit einem höheren Gewichtsanteil des Chromoxids abgeschieden, wobei der höhere Gewichtsanteil des Chromoxid bevorzugt bei mehr als 40%, insbesondere zwischen 50 bis 80 % liegt.

[0022] Die aus der Elektrolytlösung aufgebraute Beschichtung, die zumindest die Bestandteile Chrommetall und Chromoxid und ggf. noch Chromsulphate und Chromcarbid enthält, weist zur Erzielung einer ausreichend hohen Korrosionsbeständigkeit bevorzugt eine gesamte Gewichtsaufgabe des Chroms von wenigstens 40 mg/m² und insbesondere von 70 mg/m² bis 180 mg/m² auf, wobei der im Chromoxid enthaltene Anteil der gesamten Gewichtsaufgabe des Chroms bei wenigstens 5%, bevorzugt bei 10 bis 15% liegt. Der Chromoxid-Anteil weist dabei eine Gewichtsaufgabe des als Chromoxid gebundenen Chroms von wenigstens 3 mg Cr pro m², insbesondere von 3 bis 15 mg/m² und bevorzugt von wenigstens 7 mg Cr pro m² auf.

[0023] Zweckmäßig wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine einzige Elektrolytlösung verwendet, d.h. die Elektrolysetanks sind alle mit derselben Elektrolytlösung befüllt, wobei sowohl die Zusammensetzung als auch die Temperatur der Elektrolytlösung in allen Elektrolysetanks bevorzugt zumindest im Wesentlichen gleich ist. Bezüglich der Temperatur der Elektrolytlösung hat sich eine (mittlere) Temperatur in allen Elektrolysetanks von weniger als 40°C als in Bezug auf die Abscheidung eines möglichst hohen Anteils von Chromoxid in der Beschichtung als geeignet erwiesen. Es hat sich gezeigt, dass bei Temperaturen der Elektrolytlösung von bis zu 40°C die Ausbildung von Chromoxid gefördert und die Ausbildung von metallischen Chrom unterdrückt wird. Es ist dabei auch möglich, unterschiedliche Temperaturen der Elektrolytlösung in den Elektrolysetanks einzustellen. So kann bspw. zur Erzielung eines möglichst hohen Anteils von Chromoxid in dem letzten Elektrolysetank oder in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks eine niedrigere Temperatur eingestellt werden als in dem ersten und zweiten Elektrolysetank bzw. der vorderen und mittleren Gruppe von Elektrolysetanks. So kann bspw. die (mittlere) Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks zwischen 20°C und weniger als 40°C und bevorzugt zwischen 25°C und 38°C und insbesondere bei 35°C liegen und die Temperatur der Elektrolytlösung in den dem letzten Elektrolysetank vorangehenden Elektrolysetanks kann bei höheren Temperaturen liegen, insbesondere zwischen 40°C und 70°C und bevorzugt bei 55°C.

[0024] 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 eine Temperaturgradient mit einer Temperaturzunahme von oben nach unten vor.

[0025] Eine bevorzugte Zusammensetzung der Elektrolytlösung umfasst basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) als dreiwertige Chromverbindung. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung beträgt sowohl bei dieser bevorzugten Zusammensetzung als auch in anderen Kompositionen wenigstens 10g/l und bevorzugt mehr als 15 g/l beträgt und liegt insbesondere bei 20 g/l oder mehr. Weitere zweckmäßige Bestandteile der Elektrolytlösung können Komplexbildner, insbesondere ein Alkalimetallcarboxylat, bevorzugt ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kaliumformat oder Natriumformat, sein. Bevorzugt liegt 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. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann die Elektrolytlösung ein Alkalimetallsulfat, bevorzugt Kalium- oder Natriumsulfat, umfassen. Bevorzugt ist die Elektrolytlösung frei von Halogeniden, insbesondere frei von Chlorid- und Bromid-Ionen sowie frei von einem Pufferungsmittel und insbesondere frei von einem Borsäure-Puffer.

[0026] Der pH-Wert der Elektrolytlösung (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) liegt bevorzugt zwischen 2,0 und 3,0 und besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 und insbesondere bei 2,7. Zur Einstellung des pH-Werts der Elektrolytlösung kann dieser eine Säure, bspw. Schwefelsäure, zugegeben werden.

[0027] Nach dem elektrolytischen Aufbringen der Beschichtung kann auf die Oberfläche der Beschichtung aus Chrommetall und Chromoxid eine organische Beschichtung, insbesondere ein Lack oder ein thermoplastischer Kunststoff, bspw. eine Polymerfolie aus PET, PE, PP oder einer Mischung davon, aufgebracht werden, um einen zusätzlichen Schutz gegen Korrosion und eine Barriere gegen säurehaltige Füllgüter von Verpackungen auszubilden.

[0028] Bei dem Metallband kann es sich um ein (zunächst unbeschichtetes) Stahlband (Schwarzblechband) oder um ein verzinnertes Stahlband (Weißblechband) handeln.

[0029] 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 auf einem Stahlband abgeschiedenen Schicht, welche Chrommetall, Chromoxid und Chrom-Carbide enthält, wobei das Chromoxid an der Oberfläche der Schicht liegt.

[0030] 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 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Den in Bandlaufrichtung v hintereinander angeordneten Elektrolysetanks 1a-1c ist jeweils dieselbe Elektrolytlösung E eingefüllt. Die Elektrolytlösung E enthält eine dreiwertige Chromverbindung, bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Neben der dreiwertigen Chromverbindung enthält die Elektrolytlösung bevorzugt wenigstens einen Komplexbildner, beispielsweise ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kalium- oder Natriumformat. Das Verhältnis des Gewichtsanteils der dreiwertigen Chromverbindung zum Gewichtsanteil der Komplexbildner, insbesondere der Formate, liegt dabei bevorzugt zwischen 1:1,1 und 1:1,4 und besonders bevorzugt bei 1:1,25. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann die Elektrolytlösung E ein Alkalimetallsulfat, beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat, enthalten. Die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung E liegt dabei bei wenigstens 10g/l und besonders bevorzugt bei 20g/l oder mehr. Der pH-Wert der Elektrolytlösung wird durch Zugabe einer Säure, beispielsweise Schwefelsäure, auf einen bevorzugten Wert zwischen 2,0 und 3,0 und insbesondere auf pH=2,7 eingestellt.

[0034] Die Temperatur der Elektrolytlösung E ist zweckmäßig in allen Elektrolysetanks 1a-1c gleich hoch und liegt bevorzugt zwischen 25°C und 70°C. In besonders bevorzugten Ausführungsbeispielen des erfindungsgemäßen Verfahrens können jedoch in den Elektrolysetanks 1a-1c auch unterschiedliche Temperaturen der Elektrolytlösung eingestellt werden. So kann beispielsweise die Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank 1c niedriger sein als in den stromaufwärtig angeordneten Elektrolysetanks 1a und 1b. In dieser Ausführungsform des Verfahrens liegt die Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank 1c bevorzugt zwischen 25°C und 38°C und insbesondere bei 35°C. Die Temperatur der Elektrolytlösung in den ersten beiden Elektrolysetanks 1a, 1b liegt bei diesem Ausführungsbeispiel bevorzugt zwischen 40°C und 75°C und insbesondere bei 55°C. Durch die niedrigere Temperatur der Elektrolytlösung E wird in dem letzten Elektrolysetank 1c die Abscheidung einer Chrom-/Chromoxid-Schicht mit einem höheren Anteil von Chromoxid gefördert.

[0035] Die in den Elektrolysetanks 1a-1c angeordneten Anodenpaare AP werden so mit elektrischem Gleichstrom beaufschlagt, dass in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c jeweils eine unterschiedliche Stromdichte vorliegt. In dem in Bandlaufrichtung v gesehen stromaufwärtigen, ersten Elektrolysetank 1a liegt eine niedrige Stromdichte j_1 vor, in dem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank 1b liegt eine mittlere Stromdichte j_2 vor und in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank 1c liegt eine hohe Stromdichte j_3 vor, so dass die Relation $j_1 < j_2 < j_3$ gilt und die niedrige Stromdichte $j_1 > 20 \text{ A/dm}^2$ ist.

[0036] Durch die eingestellte Stromdichte in dem jeweiligen Elektrolysetank wird auf wenigstens eine Seite des Metallbands M eine Chrom und Chromoxid enthaltende Schicht elektrolytisch abgeschieden, wobei in jedem der Elektrolysetanks eine Schicht B1, B2, B3 erzeugt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den einzelnen Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c weist jede elektrolytisch aufgebraachte Schicht B1, B2, B3 dabei eine unterschiedliche Zusammensetzung auf, die sich insbesondere durch den Anteil von Chromoxid unterscheidet.

[0037] 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.

[0038] Die Beschichtung B, die sich aus den einzelnen Schichten B1, B2, B3 zusammensetzt, enthält als wesentliche Bestandteile metallisches Chrom (Chrommetall) sowie Chromoxide (CrOx), wobei die Zusammensetzung der einzelnen Schichten B1, B2, B3 in Bezug auf ihren jeweiligen Gewichtsanteil von Chrommetall und Chromoxid aufgrund der

unterschiedlichen Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c unterschiedlich ist.

[0039] Der Schichtaufbau der auf dem Metallsubstrat abgeschiedenen Schichten lässt sich durch GDOES- Spektren (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) nachweisen. Auf dem Metallband-Substrat scheidet sich zunächst eine metallische Chromschicht mit einer Dicke von 10-15 nm ab. Die Oberfläche dieser Schicht oxidiert und liegt hauptsächlich als Chromoxid in der Form Cr_2O_3 oder als Misch-Oxid-Hydroxid in der Form $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 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, B3 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).

[0040] Je nach Bandgeschwindigkeit steht das als Kathode geschaltete und durch die Elektrolysetanks 1a-1c geleitete Metallband M während einer Elektrolysedauer t_E elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E. 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 t_E 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 in der das Metallband M über alle Elektrolysetanks 1a-1c hinweg elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E steht, beträgt entsprechend zwischen 1,8 und 5,4 Sekunden.

[0041] Durch die niedrige Stromdichte j_1 in dem ersten Elektrolysetank 1a weist die in dem ersten Elektrolysetank 1a aufgebrachte Schicht B1 im Vergleich zu der Schicht B2, die in dem zweiten (mittleren) Elektrolysetank 1b aufgebracht wird, einen höheren Oxidanteil auf, da sich bei kleineren Stromdichten, die sich innerhalb des Regime II befinden, höhere Oxidanteile in der Beschichtung ausbilden. Im letzten Elektrolysetank 1c wird eine Stromdichte j_3 eingestellt, die im Regime III liegt, in dem ein erhöhter Chromoxidanteil in der Beschichtung erzeugt wird, der bevorzugt bei mehr als 40 Gew.% und besonders bevorzugt bei mehr als 50 Gew.% liegt.

[0042] In Tabelle 1 sind beispielhaft geeignete Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den einzelnen Elektrolysetanks 1a, 1b, 1c bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten dargestellt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Stromdichten j_1 im ersten Elektrolysetank 1a im Vergleich zu den Stromdichten j_2 in dem zweiten Elektrolysetank 1b geringfügig kleiner sind und oberhalb eines unteren Grenzwerts von $j_0 = 20 \text{ A/dm}^2$ liegen. Die in den ersten beiden Elektrolysetanks 1a, 1b vorliegenden Stromdichten j_1, j_2 befinden sich im Regime II, in dem ein linearer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der elektrolytisch abgeschiedenen Menge des Chroms (bzw. der abgeschiedenen Gewichtsauflage von Chrom) vorliegt. Die Stromdichte j_1 des ersten Elektrolysetanks 1a ist dabei zweckmäßig so ausgewählt, dass sie nahe an der ersten Stromdichteschwelle liegt, die das Regime I (in dem noch keine Chromabscheidung erfolgt) von dem Regime II abgrenzt. Bei diesen niedrigen Stromdichten j_1 wird eine Chrommetall-Chromoxid-Beschichtung (Schicht B1) auf der Oberfläche des Metallbands M mit einem höheren Chromoxid-Anteil abgeschieden, als bei höheren Stromdichten innerhalb des Regime II. Deshalb weist die in dem ersten Elektrolysetank 1a abgeschiedene Schicht B1 im Vergleich zu der im zweiten Elektrolysetank 1b abgeschiedenen Beschichtung B2 einen höheren Chromoxid-Anteil auf.

[0043] In dem letzten Elektrolysetank 1a wird eine Stromdichte j_3 eingestellt, die oberhalb der zweiten Stromdichteschwelle liegt, welche das Regime II von dem Regime III abgrenzt. Die Stromdichte j_3 des letzten Elektrolysetanks 1c liegt also in dem Regime III, in dem eine teilweise Zersetzung der Chrommetall-Chromoxid-Beschichtung erfolgt und ein wesentlich höherer Chromoxid-Anteil abgeschieden wird als bei Stromdichten im Regime II. Aus diesem Grund weist die im letzten Elektrolysetank 1c abgeschiedene Beschichtung B3 einen hohen Chromoxid-Anteil auf, der höher ist, als die Chromoxid-Anteile in den Beschichtungen B1 und B2.

[0044] 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 auf die Oberfläche der Beschichtung B versehen werden. Bei der organischen Auflage kann es sich beispielsweise um einen organischen Lack oder um Polymerfilme aus thermoplastische Polymeren wie PET, PP oder Mischungen davon handeln. Die organische Auflage kann entweder 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.

[0045] 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. In den Gruppen von Elektrolysetanks liegen jeweils unterschiedlich hohe Stromdichten j_1, j_2, j_3 vor, wobei in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks 1a, 1b eine niedrige Stromdichte j_1 , in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks 1c-1f eine mittlere Stromdichte j_2 und in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks 1g, 1h eine hohe Stromdichte j_3 vorliegt, wobei $j_1 < j_2 < j_3$ ist und die niedrige Stromdichte $j_1 > 20 \text{ A/dm}^2$ ist.

[0046] In der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks 1a, 1b wird elektrolytisch eine Chrom und Chromoxid enthaltende

Schicht B1 und in der zweiten Gruppe von Elektrolysetanks 1c-1f eine zweite Schicht B2 und in der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks 1g, 1h eine dritte Schicht B3 auf das Metallband M appliziert. Wie bei dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 weisen die Schichten B1, B2, B3 dabei aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den hintereinander angeordneten Gruppen von Elektrolysetanks unterschiedliche Zusammensetzung auf, wobei die Schicht B1 einen höheren Chromoxid-Anteil enthält als die zweite Schicht B2 und die dritte Schicht B3 einen höheren Chromoxid-Anteil enthält als die beiden Schichten B1 und B2.

[0047] In Tabelle 2 sind analog zur Tabelle 1 beispielhaft geeignete Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den einzelnen Elektrolysetanks 1a bis 1h bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten v dargestellt, wobei in den Elektrolysetanks 1a, 1b der vorderen Gruppe jeweils eine niedrige Stromdichte j_1 , in den Elektrolysetanks 1c bis 1f der mittleren Gruppe jeweils eine mittlere Stromdichte j_2 und in den Elektrolysetanks 1g, 1h der hinteren Gruppe jeweils eine hohe Stromdichte j_3 eingestellt ist, wobei $j_1 < j_2 < j_3$ ist.

[0048] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Bandbeschichtungsanlage von Figur 2 erzeugte Beschichtung B auf der Oberfläche des Metallbands M weist damit im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung und Struktur auf wie in Figur 3 dargestellt.

[0049] Mit der Bandbeschichtungsanlage von Figur 2 können wegen der höheren Anzahl der Elektrolysetanks und der damit einhergehenden höheren Gesamt-Elektrolysedauer, in der sich das als Kathode geschaltete Metallband elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung E befindet, Beschichtungen B mit höheren Gewichtsauflagen erzeugt werden.

[0050] Zur Erzielung einer ausreichenden Korrosionsbeständigkeit 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 enthaltenen Anteil der gesamten Gewichtsauflage des Chroms liegt dabei, gemittelt über die gesamte Auflage der Beschichtung B, bei wenigstens 5% und bevorzugt zwischen 10% und 15%. Zweckmäßig weist die Beschichtung B insgesamt einen Chromoxid-Anteil mit einer Gewichtsauflage des als Chromoxid 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 gebundenen Chroms, gemittelt über die gesamte Auflage der Beschichtung B, wenigstens 7 mg Chrom pro m². Eine gute Haftung von organischen Lacken oder thermoplastischen Polymermaterialien auf der Oberfläche der Beschichtung B kann bei Gewichtsauflagen des Chromoxid bis ca. 15 mg/m² erzielt werden. Ein bevorzugter Bereich für die Gewichtsauflage des Chromoxid in der Beschichtung B liegt daher zwischen 5 und 15 mg/m².

[0051] Die gesamte Elektrolysedauer, in der das Metallband M elektrolytisch wirksamen Kontakt mit der Elektrolytlösung E steht, liegt in dem Ausführungsbeispiel von Figur 2 über alle Elektrolysetanks 1a-1h hinweg bevorzugt bei weniger als 16 Sekunden und insbesondere zwischen 4 und 16 Sekunden.

Tabelle 1:

Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den einzelnen Elektrolysetanks des ersten Ausführungsbeispiels (mit 3 Elektrolysetanks 1a - 1c) bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten v :			
Tank	1a	1b	1c
v [m/min]	J_1 [A/dm ²]	J_2 [A/dm ²]	J_3 [A/dm ²]
100	25	29	75
150	41	45	91
200	57	61	107
300	73	77	133
400	89	93	149
500	105	109	165

Tabelle 2:

Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den einzelnen Elektrolysetanks des zweiten Ausführungsbeispiels (mit 8 Elektrolysetanks 1a - 1h, die zu drei Gruppen gruppiert sind) bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten v :								
Tank	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
v [m/min]	J_1 [A/dm ²]	J_1 [A/dm ²]	J_2 [A/dm ²]	J_2 [A/dm ²]	J_2 [A/dm ²]	J_2 [A/dm ²]	J_3 [A/dm ²]	J_3 [A/dm ²]
100	25	25	29	29	29	29	75	75

(fortgesetzt)

Stromdichten j_1, j_2, j_3 in den einzelnen Elektrolysetanks des zweiten Ausführungsbeispiels (mit 8 Elektrolysetanks 1a - 1h, die zu drei Gruppen gruppiert sind) bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten v:								
Tank	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
v [m/min]	$J_1 / [A/dm^2]$	$J_1 / [A/dm^2]$	$J_2 / [A/dm^2]$	$J_2 / [A/dm^2]$	$J_2 / [A/dm^2]$	$J_2 / [A/dm^2]$	$J_3 / [A/dm^2]$	$J_3 / [A/dm^2]$
150	41	41	45	45	45	45	91	91
200	57	57	61	61	61	61	107	107
300	73	73	77	77	77	77	133	133
400	89	89	93	93	93	93	149	149
500	105	105	109	109	109	109	165	165

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines mit einer Beschichtung (B) beschichteten Metallbands (M), wobei die Beschichtung (B) Chrommetall und Chromoxid enthält und elektrolytisch aus einer Elektrolytlösung (E), welche eine dreiwertige Chromverbindung enthält, auf das Metallband (M) aufgebracht wird, indem das Metallband (M) als Kathode geschaltet in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband (M) nacheinander mit einer vorgegebenen Bandgeschwindigkeit (v) in einer Bandlaufrichtung durch mehrere in Bandlaufrichtung hintereinander angeordnete Elektrolysetanks (1a bis 1h) geleitet wird, wobei in dem in Bandlaufrichtung gesehen ersten Elektrolysetank (1a) oder in einer vorderen Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) eine niedrige Stromdichte (j_1), in einem in Bandlaufrichtung folgenden zweiten Elektrolysetank (1c) oder in einer mittleren Gruppe von Elektrolysetanks (1c - 1f) eine mittlere Stromdichte (j_2) und in einem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank (1h) oder in einer hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) eine hohe Stromdichte (j_3) vorliegt, wobei $j_1 \leq j_2 < j_3$ ist und die niedrige Stromdichte (j_1) größer als 20 A/dm² ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromdichten (j_1, j_2, j_3) in den Elektrolysetanks (1a - 1h) jeweils an die Bandgeschwindigkeit (v) angepasst wird, wobei insbesondere und zumindest im Wesentlichen ein linearer Zusammenhang zwischen der Bandgeschwindigkeit (v) und der jeweiligen Stromdichte (j_1, j_2, j_3) vorliegt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in jedem Elektrolysetank (1a - 1h) wenigstens ein Anodenpaar (AP) mit zwei gegenüberliegenden Anoden angeordnet ist, wobei das Metallband zwischen den gegenüberliegenden Anoden eines Anodenpaares (AP) durchläuft.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem in Bandlaufrichtung gesehen letzten Elektrolysetank (1c; 1h) wenigstens ein Anodenpaar (APc) vorgesehen ist, welches im Vergleich zu den Anodenpaaren (AP) in den vorangehenden Elektrolysetanks (1a, 1b bzw. 1a bis 1g) eine geringere Ausdehnung in Bandlaufrichtung aufweist.
- Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolysedauer (t_E), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, in jedem der Elektrolysetanks (1a-1c; 1a - 1h) 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.
- Verfahren nach Anspruch einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gesamte Elektrolysedauer (t_E), in der das Metallband (M) elektrolytisch wirksam in Kontakt mit der Elektrolytlösung (E) steht, über alle Elektrolysetanks (1a-1c; 1a - 1h) hinweg kleiner als 16 Sekunden ist und insbesondere zwischen 4 und 16 Sekunden liegt und bevorzugt kleiner als 8 Sekunden ist und insbesondere zwischen 5 Sekunden und 7 Sekunden liegt.
- Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolysetanks (1a-1c; 1a bis 1h) mit der Elektrolytlösung (E) befüllt sind, wobei die Zusammensetzung und/oder die Temperatur der Elektrolytlösung (E) in allen Elektrolysetanks (1a bis 1h) zumindest im Wesentlichen gleich ist.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Temperatur der Elektrolytlösung (E) in allen Elektrolysetanks (1a-1c; 1a bis 1h) weniger als 40°C beträgt.
- 5 9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank (1c; 1h) oder der hinteren Gruppe von Elektrolysetanks (1g, 1h) zwischen 20°C und 40°C und bevorzugt zwischen 25°C und 38°C und insbesondere bei 35°C liegt.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Elektrolytlösung in dem letzten Elektrolysetank (1c; 1h) unter 40°C ist und insbesondere zwischen 25°C und 38°C liegt und dass die Temperatur der Elektrolytlösung in den dem letzten Elektrolysetank (1h) vorangehenden Elektrolysetanks (1a, 1b; 1a bis 1g) höher als 40°C ist und insbesondere zwischen 40°C und 70°C liegt.
- 15 11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytlösung (E) neben der dreiwertigen Chromverbindung, die bevorzugt basisches Cr(III)-Sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) umfasst, wenigstens einen Komplexbildner, insbesondere ein Alkalimetallcarboxylat, bevorzugt ein Salz der Ameisensäure, insbesondere Kaliumformat oder Natriumformat, umfasst, wobei 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 besonders bevorzugt bei 1:1,25 liegt, und dass die Elektrolytlösung zur Erhöhung der Leitfähigkeit bevorzugt ein Alkalimetallsulfat, insbesondere Kalium- oder Natriumsulfat, umfasst, und/oder frei
20 von Halogeniden, insbesondere frei von Chlorid- und Bromid-Ionen sowie frei von einem Pufferungsmittel und insbesondere frei von einem Borsäure-Puffer ist.
- 25 12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der dreiwertigen Chromverbindung in der Elektrolytlösung wenigstens 10g/l und bevorzugt mehr als 15 g/l beträgt und besonders bevorzugt bei 20 g/l oder mehr liegt und/oder dass der pH-Wert der Elektrolytlösung (gemessen bei einer Temperatur von 20°C) zwischen 2,0 und 3,0 und bevorzugt zwischen 2,5 und 2,9 und besonders bevorzugt bei 2,7 liegt.
- 30 13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallband mit einer Bandgeschwindigkeit von mindestens 100 m/min durch die Elektrolysetanks (1a-1c; 1a bis 1h) bewegt wird.
- 35 14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der Elektrolytlösung aufgebrauchte Beschichtung eine gesamte Gewichtsauflage des Chroms von wenigstens 40 mg/m², bevorzugt von 70 mg/m² bis 180 mg/m² aufweist, wobei der im Chromoxid enthaltene Anteil der gesamten Gewichtsauflage des Chroms bei wenigstens 5%, bevorzugt bei 10 bis 15% liegt und/oder dass die aus der Elektrolytlösung aufgebrauchte Beschichtung einen Chromoxidanteil mit einer Gewichtsauflage des als Chromoxid gebundenen Chroms von wenigstens 3 mg Cr pro m², insbesondere von 3 bis 15 mg/m² und bevorzugt von wenigstens 7 mg Cr pro m² aufweist.
- 40 15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem ersten Elektrolysetank (1a) oder in der vorderen Gruppe von Elektrolysetanks (1a, 1b) eine Chrommetall und Chromoxid enthaltende Beschichtung (B) mit einem Gewichtsanteil des Chromoxid von mehr als 5%, insbesondere von 6 bis 15 % auf der Oberfläche des Metallbands abgeschieden wird und/oder dass in dem zweiten Elektrolysetank (1b) oder in der mittleren Gruppe von Elektrolysetanks (1c - 1f) eine Chrommetall und Chromoxid enthaltende Beschichtung (B) mit einem Gewichtsanteil des Chromoxid von weniger als 5%, insbesondere von 1 bis 3 %, auf der Oberfläche des Metallbands abgeschieden wird und/oder dass in dem dritten Elektrolysetank (1c) oder in der hinteren Gruppe von
45 Elektrolysetanks (1g, 1h) eine Chrommetall und Chromoxid enthaltende Beschichtung (B) mit einem Gewichtsanteil des Chromoxid von mehr als 40%, insbesondere von 50 bis 80 % auf der Oberfläche des Metallbands abgeschieden wird.

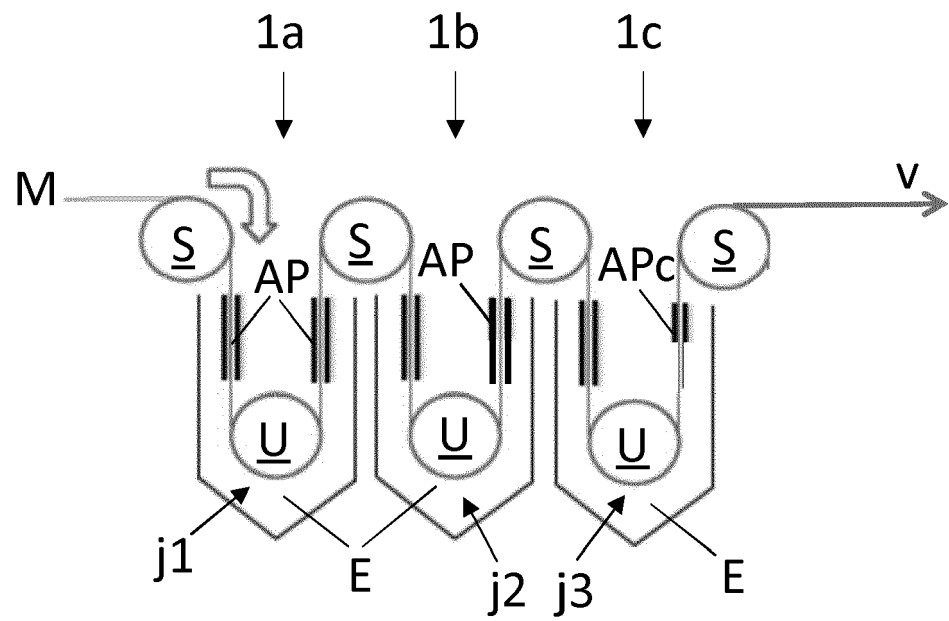


Fig. 1

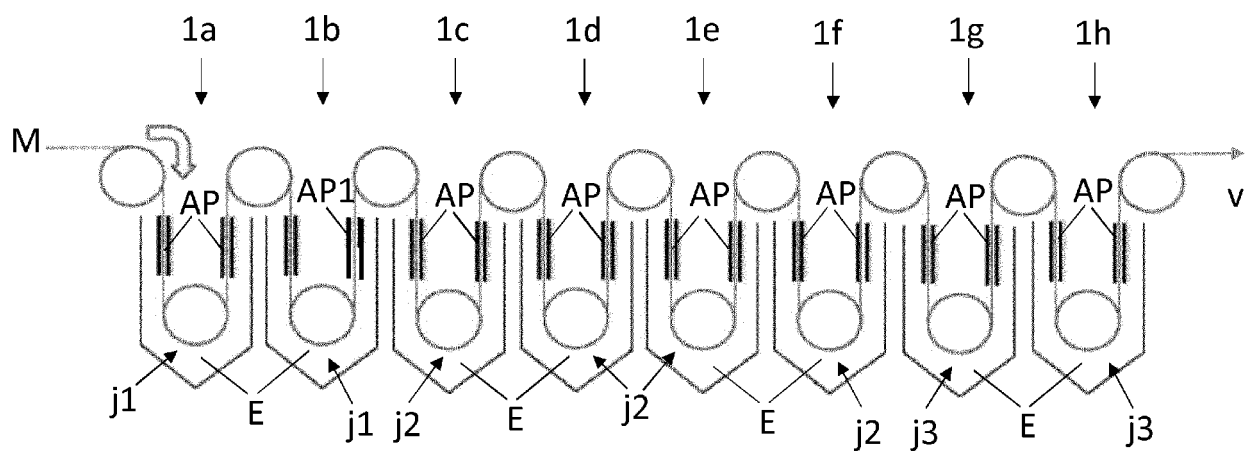


Fig. 2

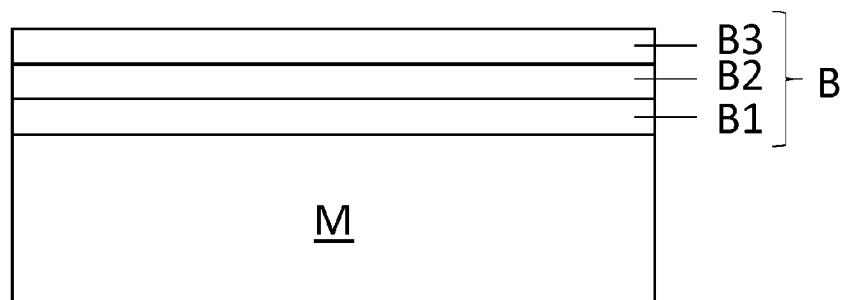


Fig. 3

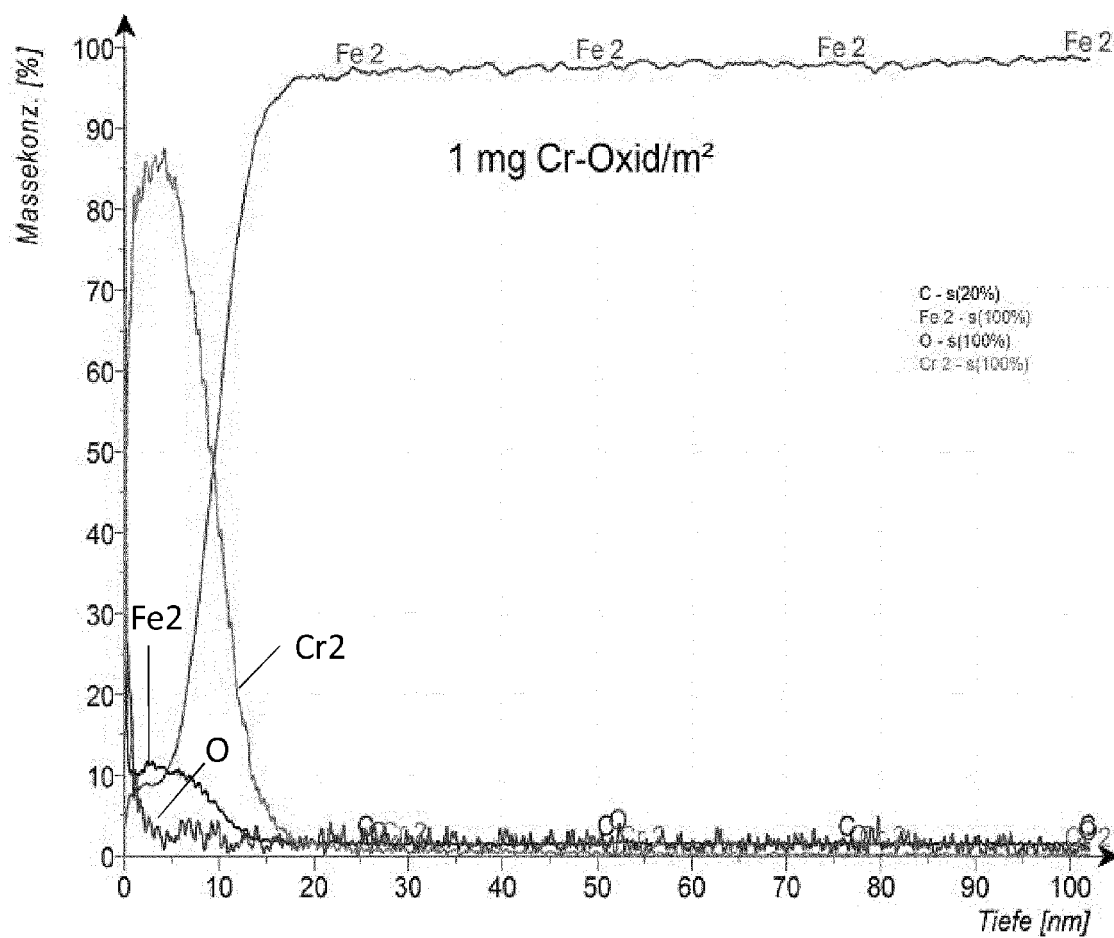


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 20 6952

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 3 378 973 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 26. September 2018 (2018-09-26) * Zusammenfassung * * Abbildung 2 * * Absätze [0007], [0017] - [0024] * * Anspruch 1 *	1-15	INV. C25D3/06 C25D7/06 C25D17/00 C25D9/10
X,D	WO 2015/177314 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 26. November 2015 (2015-11-26) * Zusammenfassung * * Abbildungen 6, 7 * * Tabellen 1a, 1b, 4 * * Absätze [0010] - [0013], [0030], [0031], [0042], [0043] *	1-8, 11-15	
X	US 3 316 160 A (HIROMU UCHIDA ET AL) 25. April 1967 (1967-04-25) * Abbildung 1 * * Beispiele 1-4 *	1-8,11, 14,15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. März 2020	Prüfer Lange, Ronny
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 03.92 (P04C03)

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

EP 19 20 6952

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.

23-03-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	EP 3378973	A1	26-09-2018	KEINE	
15	WO 2015177314	A1	26-11-2015	BR 112016025251 A2	15-08-2017
				CA 2947794 A1	26-11-2015
				CN 106414806 A	15-02-2017
				DK 3146092 T3	16-09-2019
				EP 3146092 A1	29-03-2017
20				ES 2743802 T3	20-02-2020
				JP 6571112 B2	04-09-2019
				JP 2017519103 A	13-07-2017
				KR 20170007268 A	18-01-2017
				US 2017081773 A1	23-03-2017
				WO 2015177314 A1	26-11-2015
25	US 3316160	A	25-04-1967	BE 635457 A	23-03-2020
				DE 1267052 B	25-04-1968
				GB 991310 A	05-05-1965
				US 3316160 A	25-04-1967
30					
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 [0005]