

(19)



(11)

EP 4 202 067 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.06.2023 Patentblatt 2023/26

(21) Anmeldenummer: **21216455.2**

(22) Anmeldetag: **21.12.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C21D 3/04 (2006.01) **C21D 8/12** (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) **C22C 38/00** (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) **C22C 38/20** (2006.01)
H01F 1/147 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

**C21D 8/1283; C21D 3/04; C21D 8/1233;
C21D 8/1277; C21D 8/1288; C21D 9/46;
C22C 38/001; C22C 38/008; C22C 38/02;
C22C 38/04; C22C 38/06; C22C 38/20;
H01F 1/14783**

(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

• Hecht, Christian

45481 Mülheim (DE)

• Sandmann, Alice

44141 Dortmund (DE)

• Allwardt, Andreas

45133 Essen (DE)

• Lahn, Ludger

47447 Moers (DE)

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Electrical Steel GmbH
45881 Gelsenkirchen (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**

Patent- & Rechtsanwälte

Partnerschaftsgesellschaft mbB

Bleichstraße 14

40211 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

• **Schepers, Carsten**

46348 Raesfeld (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM ERZEUGEN EINES KORNIORIENTIERTEN ELEKTROBANDS UND KORNIORIENTIERTES ELEKTROBAND**

(57) Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von kornorientierten Elektrobändern mit optimal ausgebildeter und auf dem Stahlsubstrat haftender Forsteritschicht. Hierzu werden a) aus mindestens zwei 0,10 - 0,35 mm dicke, entkohlend geglühte, primärrekristallisierte kaltgewalzte Stahlbänder aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,1\%$ N, sowie optional mindestens einem Element der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sn, Sb, Se, Te, B oder Bi" mit Gehalten von jeweils $\leq 0,2$ %, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen, b) diejenigen ausgewählt, für die das Ergebnis einer ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Stahlband-Oberfläche mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen wird, folgende Bedingungen erfüllt:

- Der Kurvenverlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" hat im Tiefenverlauf von 0,5 - 5,0 μm genau ein lokales Maximum.
- Der Wert des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ist bis in eine Tiefe von 2 μm durchge-

hend $< 0,01$.

Auf mindestens eine der Oberflächen eines der derart ausgewählten Stahlbänder wird c) eine Klebschutzschicht aufgetragen, die aus MgO-Pulver und ≤ 10 Masse-% Additiven besteht. Das so beschichtete Stahlband wird d) unter Ausbildung der Forsteritschicht (Mg_2SiO_4) geglüht.

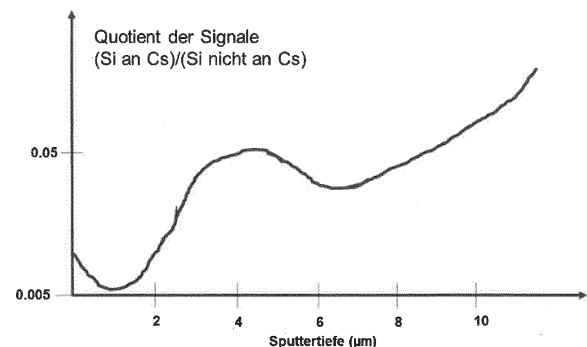


Fig. 1

EP 4 202 067 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen eines kornorientierten Elektrobands, das mit einer Forsteritschicht belegt ist, sowie ein kornorientiertes Elektroband mit sehr guter Haftfestigkeit eines auf ihm gebildeten Forsteritfilms.

[0002] Als kornorientiertes "Elektroband" werden durch Kaltwalzen erzeugte Stahlbänder verstanden, die in spezieller Weise mit einer Forsteritschicht und optional mit mindestens einer zusätzlich auf der Forsteritschicht aufgetragenen Schicht versehen sind. Das kaltgewalzte Stahlband eines kornorientierten Elektrobands wird im Folgenden auch als "Stahlsubstrat" oder "Stahlmaterial" bezeichnet.

[0003] Aufgrund ihrer besonderen elektromagnetischen Eigenschaften sind kornorientierte Elektrobänder für Anwendungen in der Elektrotechnik geeignet, bei denen höchste Anforderungen an den Wirkungsgrad gestellt werden. Dabei versteht es sich von selbst, dass dann, wenn nachfolgend von "Elektroband" die Rede ist, damit in gleicherweise "Elektrobleche" oder "Platinen" gemeint sind, die von einem solchen Elektroband abgeteilt sein können oder Breiten- oder Längenerstreckungen aufweisen, die von den für Elektrobänder typischen Abmessungen abweichen.

[0004] Typischerweise sind kornorientierte Elektrobänder der hier in Rede stehenden Art 0,10 - 0,35 mm dick.

[0005] Das kaltgewalzte, entkohlungsgeglühte und primärrekristallisierte Stahlsubstrat von kornorientierten Elektrobändern der erfindungsgemäßen Art besteht typischerweise aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Silizium ("Si"), $\leq 0,30$ % Mangan ("Mn"), $\leq 0,50$ % Kupfer ("Cu"), $\leq 0,065$ % Aluminium ("Al"), $\leq 0,1$ % Stickstoff ("N") sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Chrom" ("Cr"), Nickel ("Ni"), Molybdän ("Mo"), Phosphor ("P"), Arsen ("As"), Schwefel ("S"), Zinn ("Sn"), Selen ("Se"), Antimon ("Sb"), Tellur ("Te"), Bor ("B") oder Bismut ("Bi") mit der Maßgabe, dass die Gehalte an den Elementen dieser Gruppe jeweils $\leq 0,2$ % betragen, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen, bestehen.

[0006] Wie im Einzelnen beispielsweise im Merkblatt 401 "Elektroband und -blech", Ausgabe 2005, herausgegeben vom Stahl-Informations-Zentrum, 40039 Düsseldorf, Deutschland, oder der WO 03/000951 A1 beschrieben, geschieht bei konventioneller Fertigungsweise der Aufbau einer Forsteritschicht auf dem jeweiligen Elektroblech, indem ein auf Enddicke kaltgewalztes Stahlband, das im Rahmen der voranstehend angegebenen allgemeinen Legierungsvorschrift zusammengesetzt ist, einer ersten Glühung unterzogen wird, um eine Primärrekristallisation und Entkohlung des Stahlsubstrats zu bewirken und die Oberfläche des Substrats gezielt zu oxidieren.

[0007] Anschließend wird die so behandelte Oberfläche des Elektrobands typischerweise mit einer Magnesiumoxid ("MgO") und geeigneten Additiven enthaltenden Lösung als Klebschutz beschichtet. Nach dem Trocknen der MgO-Beschichtung wird das Elektroband zu einem Coil gewickelt und im Coil erneut gegläut, um eine Sekundärrekristallisation und anschließende Reinigung des Stahls von ausscheidungsbildenden Elementen zu bewirken.

[0008] Während dieses typischerweise bei 1100 °C bis 1300 °C ablaufenden Hochtemperatur-Glühschrittes reagiert die im Wesentlichen aus MgO bestehende Klebschutzschicht mit den an der Oberfläche des Stahlsubstrats vorhandenen, überwiegend aus Siliziumoxid bestehenden Oxiden und bildet so die gewünschte Forsteritschicht ("Mg₂SiO₄"), die auch als "Glasfilm" bezeichnet wird. Diese Forsteritschicht geht mit Verwurzelungen in das Stahlsubstrat über, wodurch ihre Haftung auf dem Stahlsubstrat gewährleistet ist.

[0009] Auf die Forsteritschicht kann in einem weiteren Verfahrensschritt, wie beispielsweise aus der DE 22 47 269 C3 bekannt ist, eine Lösung auf der Basis von Magnesiumphosphat oder Aluminiumphosphat oder Mischungen von beiden mit verschiedenen Zusätzen wie beispielsweise Chromverbindungen und Si-Oxid aufgebracht und bei Temperaturen oberhalb 350 °C eingebrannt werden. Das so auf dem Elektroband gebildete Schichtsystem bildet eine Isolationschicht, welche Zugspannungen auf das Stahlmaterial überträgt, die sich günstig auf die elektromagnetischen Eigenschaften des Elektrobands oder -blechs auswirken.

[0010] Damit diese Zugspannungen unter rauen Einsatzbedingungen über eine lange Einsatzdauer sicher übertragen werden, muss eine ausgezeichnete Haftfestigkeit der Forsteritschicht auf dem kaltgewalzten Stahlmaterial des Elektrobands gewährleistet sein. So muss sichergestellt sein, dass die Forsteritschicht auch dann fest auf dem Stahlsubstrat haftet, wenn das mit ihr beschichtete Elektroband zu einem Coil gewickelt wird oder von ihm Platinen oder andere Blechteile abgeteilt werden, die für die Weiterverarbeitung benötigt werden.

[0011] Der Hochtemperatur-Glühschritt, bei dem die Forsteritschicht gebildet wird, dauert üblicherweise 6 - 7 Tage und erfordert einen erheblichen Energieeinsatz. Erst nach Ablauf dieser langen Glühdauer kann bei konventioneller Fertigungsweise festgestellt werden, ob sich die Forsteritschicht ordnungsgemäß ausgebildet hat oder ob sie nur unzureichend auf dem Stahlsubstrat haftet. Eingriffe in den Produktionsprozess zur Beseitigung einer fehlerhaften Ausprägung der Forsteritschicht können daher erst mit erheblicher Verzögerung vorgenommen werden. Da während dieser Zeit die Produktion weiter läuft, kann es dazu kommen, dass größere Mengen ebenfalls fehlerbehafteter Elektrobänder produziert werden, bis die Ursache für die den Fehler behoben ist.

[0012] Vor diesem Hintergrund hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu entwickeln, welches zuverlässig die Produktion von kornorientierten Elektrobändern mit optimal ausgebildeter und auf dem Stahlsubstrat des jeweiligen Elektrobands haftender Forsteritschicht ermöglicht.

[0013] Darüber hinaus sollte ein kornorientiertes Elektrobands angegeben werden, bei dem die Forsteritschicht optimal fest auf dem Stahlsubstrat des Elektrobands haftet.

[0014] In Bezug auf das Verfahren hat die Erfindung diese Aufgabe dadurch gelöst, dass bei der Herstellung von kornorientierten Elektrobändern mit optimal haftender Forsteritschicht mindestens die in Anspruch 1 angegebenen Arbeitsschritte absolviert werden. Dabei versteht es sich von selbst, dass ein Fachmann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und seiner hier erläuterten Varianten und Ausbaumöglichkeiten diejenigen vorliegend nicht explizit erwähnten Arbeitsschritte ergänzt, von denen er aufgrund seiner praktischen Erfahrung weiß, dass sie bei der Durchführung solcher Verfahren regelmäßig angewendet werden.

[0015] Ein die voranstehend angegebene Aufgabe erfindungsgemäß lösendes kornorientiertes Elektroblech weist mindestens die in Anspruch 5 angegebenen Merkmale auf.

[0016] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden wie der allgemeine Erfindungsgedanke nachfolgend im Einzelnen erläutert.

[0017] Mit der Erfindung gelingt es, im Zuge der Erzeugung von kornorientierten Elektrobändern zu einem Zeitpunkt anhand fester Kriterien zu entscheiden, ob ein vor der Hochtemperatur-Glühung erhaltenes Zwischenprodukt geeignet ist, eine Forsteritschicht auszubilden, die optimal an dem Stahlsubstrat des Elektrobands haftet. Die Erfindung ermöglicht dabei eine Messbarkeit der späteren Haftfestigkeit der Forsteritschicht im Prozess und stellt damit einen sicheren Prozessparameteraum zur Verfügung, der nach der Glühung zu einer perfekten Haftfestigkeit der Forsteritschicht führt.

[0018] So umfasst ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Erzeugen eines kornorientierten Elektrobands, das mit einer Forsteritschicht belegt ist, mindestens folgende Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen von zwei oder mehr 0,10 - 0,35 mm dicken kaltgewalzten Stahlbändern, welche aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,1$ % N sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sn, Sb, Se, Te, B oder Bi" mit der Maßgabe, dass die Gehalte an den Elementen dieser Gruppe jeweils $\leq 0,2$ % betragen, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehen und primärrekristallisierend sowie entkohlend gegläht worden sind;

b) Auswählen desjenigen Stahlbands oder derjenigen Stahlbänder aus den im Arbeitsschritt a) bereitgestellten Stahlbändern, für das oder für die das Ergebnis einer ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Oberfläche des jeweiligen Stahlbands mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen wird, folgende Bedingungen erfüllt:

Bedingung 1: Der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 - 5,0 μm genau ein lokales Maximum auf.

Bedingung 2: Der Wert des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ist in einem an der Oberfläche des Stahlbands beginnenden und bis in eine Tiefe von 2 μm reichenden Tiefenbereich durchgehend kleiner als 0,01.

c) Auftragen einer Klebschutzschicht auf mindestens eine der Oberflächen eines Stahlbands, das im Arbeitsschritt b) jeweils ausgewählt worden ist, wobei die Klebschutzschicht aus einem MgO-Pulver gebildet wird, das aus MgO-Partikeln und optional bis zu 10 Masse-% Additiven besteht;

d) Glühen des Stahlbands, wobei sich über das Glühen aus der im Arbeitsschritt c) aufgetragenen Klebschutzschicht die Forsteritschicht (Mg_2SiO_4) bildet.

[0019] Die Erfindung geht hier von der Erkenntnis aus, dass durch Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie (englisch "Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry", kurz "ToF-SIMS"), bei der die zu untersuchende Oberfläche des nach dem entkohlenden Glühen vorliegenden Zwischenprodukts mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV und zur Analyse mit Bi⁺-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung 25keV beschossen wird, die Haftfestigkeit der in den folgenden Arbeitsschritten erzeugten Forsteritschicht vorhergesagt werden kann. Diese Vorhersage beruht auf einer Auswertung des Anteils des Elements Si an der untersuchten Oberfläche des Stahlsubstrats, welches mit dem Element Cs gebunden ist, in Relation zum Anteil des Element Si, welches nicht an Cs gebunden ist. Je größer diese Relation für die untersuchte Oberfläche vor dem Glühschritt ist, desto besser wird die Haftfestigkeit der Forsteritschicht nach dem Glühschritt (Arbeitsschritt e)).

[0020] Die ToF-SIMS ist eine analytische Methode zur chemischen Charakterisierung von Oberflächen. Sie beruht auf der zeitaufgelösten Erfassung von Sekundärionen, welche aus der untersuchten Oberfläche durch Beschuss mit hochenergetischen Primärionen (z.B. Bi) erzeugt werden. Diese in einem kurzen Ionenpuls auf die zu untersuchende

Oberfläche gerichteten Primärionen penetrieren die oberen Atomlagen der Oberfläche und lösen aus ihr sogenannte "Sekundärionen". Dabei wird auf die freigesetzten Sekundärionen die kinetische Energie der Primärionen übertragen, so dass die Sekundärionen beschleunigt werden und eine Driftstrecke durchlaufen, bis sie auf ein Detektorsystem treffen, das mit hoher Zeitauflösung die Intensität der Sekundärionen als Funktion der Flugzeit erfasst. Da Ionen unterschiedlicher Masse bei einer gegebenen kinetischen Energie unterschiedliche Geschwindigkeiten haben, kann über die gemessene Flugzeit auf ihre Masse geschlossen werden. Durch Massentrennung können dabei die einzelnen Elemente der zu untersuchenden Oberfläche nachgewiesen werden (s. <https://tazgmbh.de/tof--sims.html>; https://de.wikipedia.org/wiki/Sekundär_ionen-Massenspektrometrie, https://en.wikipedia.org/wiki/Static_secondary-ion_mass_spectrometry, jeweils aufgerufen am 7. Dezember 2019).

[0021] Um ein Tiefenprofil zu erhalten wird das zu untersuchende Material zusätzlich zu den Primärionen mit Sputterionen (z.B. Cs) beschossen, so dass es zu einem kontinuierlichen Abtrag von Material kommt. Die Erfinder haben festgestellt, dass sich ein Teil der Sekundärionen mit den Sputterionen (Cs) verbindet, und als Gesamtmasse die Driftstrecke durchläuft. Der tiefenaufgelöste Grad der Affinität zu dieser Bindung ist die Grundlage der Erfindung.

[0022] Die Erzeugung des im Arbeitsschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens als kaltgewalztes und entkohlend geglühtes Stahlband bereitgestellten Zwischenprodukts kann entsprechend den im Stand der Technik bei der Erzeugung von kornorientierten Elektroblechen etablierten Weise erfolgen. Entscheidend ist, dass das Stahlband mit einer für kornorientierte Elektrobleche typischen Zusammensetzung erzeugt und entkohlt wird.

[0023] Im Arbeitsschritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann anhand der erfindungsgemäß vorgegebenen Kriterien entschieden, ob die bereitgestellten Stahlbänder das Potenzial für die Ausbildung einer optimal haftenden Forsteritschicht haben oder nicht. Erfüllt das jeweilige Stahlband die Anforderungen nicht, so wird es nicht mehr weiterverarbeitet, sondern als Schrott recycled und wieder in den Kreislauf der Erzeugung von Stahlbändern für die Herstellung kornorientierter Elektrobänder eingespeist. Bei erfindungsgemäßer Vorgehensweise gelangen somit nur solche kaltgewalzten Stahlbänder in die Hochtemperatur-Glühung (Arbeitsschritt e)), bei denen damit gerechnet werden kann, dass die auf ihnen entstehende Forsteritschicht höchsten Anforderungen hinsichtlich ihrer Haftung auf dem Stahlsubstrat des Elektrobands genügt.

[0024] Die im Zwischenzustand "nach Entkohlungsglüfung" im Arbeitsschritt b) überprüften, das jeweils im Arbeitsschritt a) bereitgestellte Stahlband für die Weiterverarbeitung qualifizierenden Anforderungen sind demnach:

(1) Der Kurvenverlauf des Quotienten aus dem Signal "Si an Cs gebunden" zum Signal "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 μm bis 5,0 μm genau ein lokales Maximum auf.

(2) Der Wert des Quotienten aus dem Signal "Si an Cs gebunden" zum Signal "Si nicht an Cs gebunden" ist im Tiefenbereich von der Oberfläche bis 2 μm Tiefe durchgehend kleiner als 0,01.

[0025] Durch die im Zuge der Hochtemperatur-Glüfung (Arbeitsschritt e)) eintretende Reaktion des an der Oberfläche des Stahlsubstrats vorhandenen Elements Si mit Mg, das in Form von MgO auf das Material aufgetragen wird, findet sich im fertig erfindungsgemäß prozessierten kornorientierten Elektrobänder ein ähnlicher Zusammenhang, der allerdings dann auf dem entsprechenden Signalverhältnis des Elements Mg beruht.

[0026] Dementsprechend zeichnet sich ein erfindungsgemäßes kornorientiertes Elektrobänder mit sehr guter Haftfestigkeit des auf ihm gebildeten Forsteritfilms dadurch aus, dass bei einer ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen

A) der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Mg an Cs gebunden" und dem Signal "Mg nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" in einer ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 1 μm bis 2 μm niedriger ist als in einer ebenfalls ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 5 μm bis 6 μm , und

B) der Quotient "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" im ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Tiefenbereich von 1 - 2 μm unter 0,05 liegt, während er im ebenfalls ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Tiefenbereich von 5 - 6 μm über 0,05 liegt.

[0027] Typischerweise besteht dabei das Stahlsubstrat eines erfindungsgemäßen kornorientierten Elektroblechs aus einem Stahl, der die voranstehend erläuterte, zu Arbeitsschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens angegebene Legierung besitzt.

[0028] Die erfindungsgemäß als Kriterien für die Bewertung der Haftfestigkeit der Forsteritschicht auf dem Stahlsubstrat eines fertig prozessierten erfindungsgemäßen kornorientierten Elektrobands entwickelten Maßgaben A) und B) lassen sich durch eine entsprechende Auswahl insbesondere des MgO-

[0029] Pulvers erfüllen, das im Arbeitsschritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf das zuvor bereitgestellte (Arbeitsschritt a)) und ausgewählte (Arbeitsschritt b)) Stahlband aufgetragen wird. Dieses MgO-Pulver besteht zu mindestens 90 Masse-% aus MgO, wobei der optional verbleibende Rest des Pulvers durch mindestens ein Additiv aufgefüllt sein kann. Die Summe der Gehalte an den Additiven beträgt dabei höchstens 10 Masse-%. Als Additive zugegeben werden können dem MgO-Pulver beispielsweise Titanoxid, Ammoniumchlorid oder Antimonchlorid, durch deren Zugabe die Dichte der späteren Forsteritschicht sowie der Gasaustausch zwischen Glühatmosphäre während der Hochtemperaturglühung und Metall gesteuert wird.

[0030] Die von der Erfindung als Kriterium für die Selektierung von für die Erzeugung von kornorientiertem Elektroblech besonders geeigneter kaltgewalzter Stahlbleche genannten Maßgaben A) und B) und damit einhergehend strengste Anforderungen an die optimale Haftung der Forsteritschicht lassen sich dadurch besonders sicher erfüllen, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren

i) für den für die Partikelgrößenverteilung des im Arbeitsschritt c) aufgetragenen MgO-Pulvers ermittelte D50-Wert gilt: $2\ \mu\text{m} < D50 < 7\ \mu\text{m}$;

ii) das MgO-Pulver im Arbeitsschritt c) mit einem Flächengewicht FG_MGO aufgetragen wird, für das gilt: $4\ \text{g/m}^2 < FG_MGO < 18\ \text{g/m}^2$;

iii) das im Arbeitsschritt c) aufgetragene MgO-Pulver eine Zitronensäureaktivität CAA aufweist, welche so groß ist, dass der pH-Wert von 200 ml einer auf 30 °C erwärmten Zitronensäurelösung innerhalb von 600 s nach der Zugabe von 2,0 g des MgO-Pulvers den Wert 7 übersteigt, wobei die Zitronensäurelösung angesetzt wird, indem 56 g Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,5 g Natriumbenzoat ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) und 4 ml Phenolphthalein (1% in Ethanol) in destilliertem Wasser gelöst und auf 2 Liter aufgefüllt werden.

[0031] Jede der Maßnahmen i) - iii) kann für sich gesehen alleine dazu beitragen, ein erfindungsgemäßes kornorientiertes Elektroblech mit optimaler Haftung seiner Forsteritschicht zu erzeugen, wobei dies besonders sicher gelingt, wenn alle drei Maßnahmen i) - iii) durchgeführt werden.

[0032] Die Partikelgrößenverteilung des MgO-Pulvers kann bei der Maßnahme i) mit an sich bekannten Methoden ermittelt werden. Hierzu stehen beispielsweise im Markt erhältliche Messinstrumente, wie die unter der Bezeichnung Mastersizer 2000 (s. <https://www.malvernpanalytical.com/de/support/productsupport/mastersizer-range/mastersizer-2000>, aufgerufen am 7. Dezember 2019) zur Verfügung.

[0033] Der pH-Wert kann bei der Maßnahme iii) mit jedem hierzu auf dem Markt verfügbaren pH-Messgerät erfasst werden, welches eine kontinuierlich fortgeschriebene Messung über eine mit der Zugabe des MgO-Pulvers zu der Zitronensäurelösung beginnende Dauer ermöglicht.

[0034] Die im Arbeitsschritt d) abschließend absolvierte Glühung des Stahlbands, bei der sich die Forsteritschicht (Mg_2SiO_4) ausbildet, kann ebenfalls in an sich bekannter Weise ausgeführt werden. Hierzu kann das nach dem Arbeitsschritt d) erhaltene, mit der aus dem MgO-Pulver gebildeten Klebschutzschicht beschichtete kaltgewalzte Stahlband zu einem Coil gewickelt und im Haubenofen für 10 - 200 Stunden bei einer Temperatur von 1000 - 1600 K unter einer Atmosphäre gehalten werden, die aus mindestens 50% H_2 besteht.

[0035] Überraschend hat sich hier gezeigt, dass, solange die Bedingungen 1 und 2 erfüllt wurden, die Hochtemperatur-Glühung selbst keinen Einfluss auf das prognostizierte Haftungsverhalten der Forsteritschicht hat, wenn die Maximaltemperatur der Hochglühung über 1300 K liegt.

[0036] Auch wenn dies bisher nicht abschließend erforscht ist, wird vermutet, dass oberflächennahes Si, das sich im ToF-SIMS-Verfahren bevorzugt an das Sputtermaterial Cs bindet, nicht zur Bildung einer gut verzahnten Forsteritschicht beiträgt. Daher sollte es an den Oberflächen von Stahlbändern für die Erzeugung kornorientierter Elektrobleche, die mit einer Forsteritschicht belegt werden sollen, weitestgehend vermieden werden. Dies kann dadurch gelingen, dass bei der an sich in konventioneller Weise durchgeführten Entkohlungsglühung, die das erfindungsgemäß jeweils bereitgestellte Stahlband durchläuft, zumindest im letzten Abschnitt der Glühung unter einer Glühatmosphäre mit niedrigem Taupunktes gelüht wird.

[0037] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm, mit dem Verlauf des Quotienten " $\text{Si an Cs} / \text{Si nicht an Cs}$ " der an dem für die Erzeugung des Beispiels 1 bereit gestellten kaltgewalzten und entkohlungsgeglühten Stahlband aus einer ToF-SIMS-Messung gewonnenen Signale " Si an Cs " zu " Si nicht an Cs ", Wert $< 0,01$ im Bereich von der Oberfläche bis 2 μm Tiefe (Achseneinheit x-Achse: 1 nm = 1/1000 μm)

Fig. 2 ein Diagramm mit den Ergebnissen der Ermittlung der Zitronensäureaktivität CAA für drei Beispiele;

Fig. 3 ein Diagramm mit dem Verlauf des Quotienten "Mg an Cs" / "Mg nicht an Cs" der an dem gemäß Beispiel 1 erzeugten kornorientierten Elektroblech aus einer ToF-SIMS-Messung gewonnenen Signale "Mg an Cs" zu "Mg nicht an Cs" mit einem durchschnittlichen Wert zwischen 1 μm und 2 μm , welcher niedriger ist als der Verlauf des Quotienten "Mg an Cs" / "Mg nicht an Cs" in einer Tiefe von 5 μm und 6 μm (Achseneinheit x-Achse: 1 nm = 1/1000 μm)

[0038] Zur Überprüfung, ob sich anhand der von der Erfindung entwickelten Bedingungen, Maßgaben und Maßnahmen zuverlässig kornorientierte Elektroblecher schaffen lassen, bei denen eine optimierte Haftfestigkeit der Forsteritschicht auf dem jeweiligen Stahlsubstrat gegeben ist, sind von acht aus dem normalen Herstellprozess stammenden kaltgewalzten Stahlbändern Proben P1 - P7 abgeteilt worden, deren jeweilige Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist.

[0039] An den von den so bereitgestellten kaltgewalzten Proben P1 - P8 ist per ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Oberfläche des jeweiligen Stahlbands mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen worden ist, bis zu einer ausgehend von der Oberfläche der jeweiligen Probe gemessenen Tiefe von 10 μm der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" bestimmt und der sich daraus ergebende Verlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ermittelt worden.

[0040] In Fig. 1 ist für die Probe 1 beispielhaft der Verlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" über der Sputtertiefe dargestellt.

[0041] Anhand der so für die Proben P1 - P8 ermittelten Kurvenverläufe des jeweiligen Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ist überprüft worden, ob diese Verläufe die Bedingung 1 "der Kurvenverlauf des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 - 5,0 μm genau ein lokales Maximum auf und die Bedingung 2 "der Wert des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ist in einem an der Oberfläche des Stahlbands beginnenden und bis in eine Tiefe von 2 μm reichenden Tiefenbereich durchgehend kleiner als 0,01" erfüllen. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0042] Anschließend sind die so untersuchten Oberflächen der Proben P1 - P8 mit einer wässrigen MgO-Aufschlämmung beschichtet worden, deren Masse durch Abquetschrollen eingestellt wurde.

[0043] Die dabei eingesetzten MgO-Pulver bestanden zu 94 Masse-% aus MgO und zu 6 Masse-% aus TiO_2 .

[0044] Für jedes der bei den Proben P1 - P8 eingesetzten MgO-Pulver wurde überprüft, ob für sie die Maßgaben i) "für den für die Partikelgrößenverteilung des im Arbeitsschritt c) aufgetragenen MgO-Pulvers ermittelte D50-Wert gilt: 2 μm < D50 < 7 μm ", ii) "das MgO-Pulver wird mit einem Flächengewicht FG_MGO aufgetragen, für das gilt: 4 g/m² < FG_MGO < 18g/m²" und iii) "das MgO-Pulver weist eine Zitronensäureaktivität CAA auf, welche so groß ist, dass der pH-Wert von 200 ml einer auf 30 °C erwärmten Zitronensäurelösung innerhalb von 600 s nach der Zugabe von 2,0 g des MgO-Pulvers den Wert 7 übersteigt, wobei die Zitronensäurelösung angesetzt wird, indem 56 g Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,5 g Natriumbenzoat ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) und 4 ml Phenolphthalein (1% in Ethanol) in destilliertem Wasser gelöst und auf 2 Liter aufgefüllt werden" erfüllt sind. Das Ergebnis dieser Überprüfung ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Fig. 2 zeigt beispielhaft für die Proben 1, 2 und 7 das Ergebnis der Untersuchung der Zitronensäureaktivität CAA, wobei das bei den Proben 1 und 2 verwendete MgO-Pulver der Maßgabe iii) der Erfindung entspricht, wogegen dies beim MgO-Pulver, das bei der Probe 7 verwendet worden ist, nicht der Fall ist.

[0045] Die so beschichteten Proben sind einer Hochtemperatur-Glühung unterzogen worden, bei der sie im Haubenofen über eine Dauer von 24 h bei einer Temperatur von 1450 K unter einer trockenen Atmosphäre aus reinem Wasserstoff gehalten worden sind.

[0046] Nach der Abkühlung sind durch eine ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen für die auf den Proben P1 - P8 im Zuge der Hochtemperatur-Glühung entstandenen Forsteritschichten der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Mg an Cs gebunden" und dem Signal "Mg nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" ermittelt worden. In Fig. 3 ist der entsprechende Verlauf des Quotienten "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" über der Sputtertiefe beispielhaft für die Probe 1 dargestellt.

[0047] Für jede der Proben P1 - P8 wurde dann mittels einer weiteren ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen überprüft, ob die an dem nach der Hochtemperatur-Glühung aus den Proben P1 - P8 gebildeten kornorientierten Elektroblechen ermittelten Kurvenverläufe der Quotienten "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" die Anforderung A "der Kurvenverlauf des Quotienten "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" ist in einer ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 1 μm bis 2 μm niedriger als in einer ebenfalls ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 5 μm bis 6 μm ", und die Anforderung B "der Quotient "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" liegt im ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Tiefenbereich von 1 - 2 μm unter 0,05, während er im ebenfalls ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Tiefenbereich von

EP 4 202 067 A1

5 - 6 μm über 0,05 liegt, erfüllen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

[0048] Schließlich ist an den in der voranstehend erläuterten Weise erzeugten und geprüften Proben P1 - P8 die Festigkeit der Haftung der Forsteritschicht auf dem durch das ursprünglich bereitgestellte, kaltgewalzte Stahlsubstrat bestimmt worden. Hierzu ist eine Probe in ein Kegeldörn-Biegegerät eingespannt worden. Die Probe wurde um 180° um einen Kegeldörn gebogen, der kontinuierlich von einem Biegeradius 5 mm (Kegelspitze) bis 30 mm (Kegelfuß) reicht. Nach dem Herausnehmen wurde überprüft, ab welchem Biegeradius die Beschichtung abgeplatzt ist. Je geringer dieser Biegeradius, desto besser die Haftung.

[0049] Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

[0050] Es zeigt sich, dass die Proben P1 - P4, welche die durch die Erfindung formulierten Bedingungen und Maßgaben erfüllen, optimal auf dem jeweiligen Stahlsubstrat haften, während dies bei den nicht erfindungsgemäßen Proben P5 - P8 nicht der Fall ist.

Tabelle 1

Stahl der Kaltband-Probe	Si	Mn	Cr	Al	S	N	Cu	Sn
P1	3,25	0,15	0,05	0,020	0,003	0,009	0,20	0,052
P2	3,25	0,09	0,12	0,041	0,003	0,015	0,15	0,027
P3	3,07	0,25	0,10	0,033	0,004	0,025	0,05	0,009
P4	3,12	0,21	0,10	0,055	0,005	0,022	0,30	0,055
P5	3,19	0,13	0,06	0,025	0,009	0,037	0,11	0,020
P6	3,07	0,05	0,03	0,017	0,005	0,044	0,22	0,058
P7	3,25	0,11	0,05	0,031	0,006	0,013	0,04	0,016

Tabelle 2

Probe	Bedingung 1	Bedingung 2
P1	erfüllt	Erfüllt
P2	erfüllt	Erfüllt
P3	erfüllt	Erfüllt
P4	erfüllt	Erfüllt
P5	2x Max	Erfüllt
P6	nicht erfüllt	Erfüllt
P7	nicht erfüllt	Erfüllt
P8	erfüllt	nicht erfüllt

Tabelle 3

Probe	D50 gemäß Maßnahme i)	FG_MgO gemäß Maßnahme ii)	Anstieg des pH-Wertes innerhalb von 600 s nach Zugabe MgO gemäß Maßnahme iii)	Erfindungsgemäß?
P1	3,7 μm	7,7 g/m ²	Erfüllt	JA
P2	2,5 μm	10,9 g/m ²	Erfüllt	JA
P3	6,6 μm	17,1 g/m ²	Erfüllt	JA
P4	3,7 μm	13,4 g/m ²	Erfüllt	JA
P5	3,7 μm	13,4 g/m ²	Erfüllt	NEIN
P6	1,5 μm	13,4 g/m ²	Erfüllt	NEIN
P7	5,2 μm	11,0 g/m ²	nicht erfüllt	NEIN

(fortgesetzt)

Probe	D50 gemäß Maßnahme i)	FG_MgO gemäß Maßnahme ii)	Anstieg des pH-Wertes innerhalb von 600 s nach Zugabe MgO gemäß Maßnahme iii)	Erfindungsgemäß?
P8	6,6 μm	11,5 g/m ²	Erfüllt	NEIN

Tabelle 4

Probe	Maßgabe A	Maßgabe B
P1	Erfüllt	Erfüllt
P2	Erfüllt	Erfüllt
P3	Erfüllt	Erfüllt
P4	Erfüllt	Erfüllt
P5	Erfüllt	Erfüllt
P6	nicht erfüllt	nicht erfüllt
P7	nicht erfüllt	nicht erfüllt
P8	Erfüllt	Erfüllt

Tabelle 5

Probe	Haftfestigkeit der Forsteritschicht
	[Abplatzung ab Biegeradius]
P1	7,5 mm
P2	9,0 mm
P3	11,0 mm
P4	10,5 mm
P5	16,0 mm
P6	22,5 mm
P7	16,5 mm
P8	21,0 mm

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen eines kornorientierten Elektrobands, das mit einer Forsteritschicht belegt ist, umfassend folgende Arbeitsschritte:

- a) Bereitstellen von zwei oder mehr 0,10 - 0,35 mm dicken entkohlend geglühten und primärrekristallisierten kaltgewalzten Stahlbändern, welche aus, in Masse-%, 2,5 - 4,0 % Si, $\leq 0,30$ % Mn, $\leq 0,50$ % Cu, $\leq 0,065$ % Al, $\leq 0,1$ % N sowie jeweils optional einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Cr, Ni, Mo, P, As, S, Sn, Sb, Se, Te, B oder Bi" mit der Maßgabe, dass die Gehalte an den Elementen dieser Gruppe jeweils $\leq 0,2$ % betragen, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehen;
- b) Auswählen desjenigen Stahlbands oder derjenigen Stahlbänder aus den im Arbeitsschritt a) bereitgestellten Stahlbändern, für das oder für die das Ergebnis einer ToF-SIMS-Untersuchung, bei der die Oberfläche des jeweiligen Stahlbands mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen beschossen wird, folgende Bedingungen erfüllt:

Bedingung 1: Der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Si an Cs gebunden" und dem Signal "Si nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" weist im Tiefenverlauf von 0,5 - 5,0 μm genau ein lokales Maximum auf.

Bedingung 2: Der Wert des Quotienten "Si an Cs gebunden" / "Si nicht an Cs gebunden" ist in einem an der Oberfläche des Stahlbands beginnenden und bis in eine Tiefe von 2 μm reichenden Tiefenbereich durchgehend kleiner als 0,01.

c) Auftragen einer Klebschutzschicht auf mindestens eine der Oberflächen eines Stahlbands, das im Arbeitsschritt b) jeweils ausgewählt worden ist, wobei die Klebschutzschicht aus einem MgO-Pulver gebildet wird, das aus MgO-Partikeln und optional bis zu 10 Masse-% Additiven besteht;

d) Glühen des Stahlbands, wobei sich über das Glühen aus der im Arbeitsschritt c) aufgetragenen Klebschutzschicht die Forsteritschicht (Mg_2SiO_4) bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** für den für die Partikelgrößenverteilung des im Arbeitsschritt c) aufgetragenen MgO-Pulvers ermittelten D50-Wert gilt:

$$2 \mu\text{m} < \text{D50} < 7 \mu\text{m}.$$

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das MgO-Pulver im Arbeitsschritt c) mit einem Flächengewicht FG_MGO aufgetragen wird, für das gilt:

$$4 \text{ g/m}^2 < \text{FG_MgO} < 18 \text{ g/m}^2$$

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das im Arbeitsschritt c) aufgetragene MgO-Pulver eine Zitronensäureaktivität CAA aufweist, welche so groß ist, dass der pH-Wert von 200 ml einer auf 30 °C erwärmten Zitronensäurelösung innerhalb von 600 s nach der Zugabe von 2,0 g des MgO-Pulvers den Wert 7 übersteigt, wobei die Zitronensäurelösung angesetzt wird, indem 56 g Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,5 g Natriumbenzoat ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) und 4 ml Phenolphthalein (1% in Ethanol) in destilliertem Wasser gelöst und auf 2 Liter aufgefüllt werden.

5. Kornorientiertes Elektroband mit sehr. guter Haftfestigkeit einer auf ihm gebildeten Forsteritschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einer ToF-SIMS-Untersuchung durch Beschuss der Forsteritschicht mit Cs-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 2keV als Sputtermaterial und Bi-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 25keV als Analyseionen

A) der Kurvenverlauf des aus dem Signal "Mg an Cs gebunden" und dem Signal "Mg nicht an Cs gebunden" gebildeten Quotienten "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" in einer ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 1 μm bis 2 μm niedriger ist als in einer ebenfalls ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Sputtertiefe von 5 μm bis 6 μm , und

B) der Quotient "Mg an Cs gebunden" / "Mg nicht an Cs gebunden" im ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Tiefenbereich von 1 - 2 μm unter 0,05 liegt, während er im ebenfalls ausgehend von der Oberfläche der Forsteritschicht gemessenen Tiefenbereich von 5 - 6 μm über 0,05 liegt.

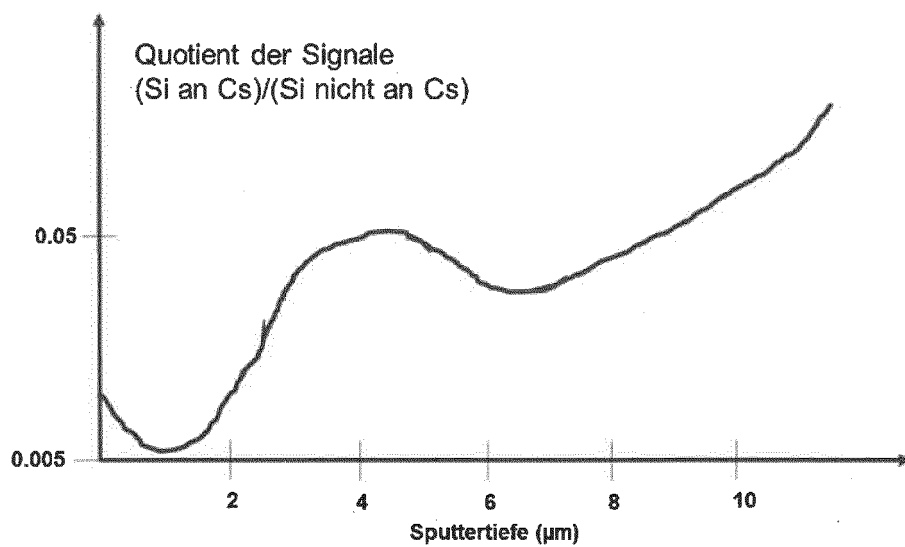


Fig. 1

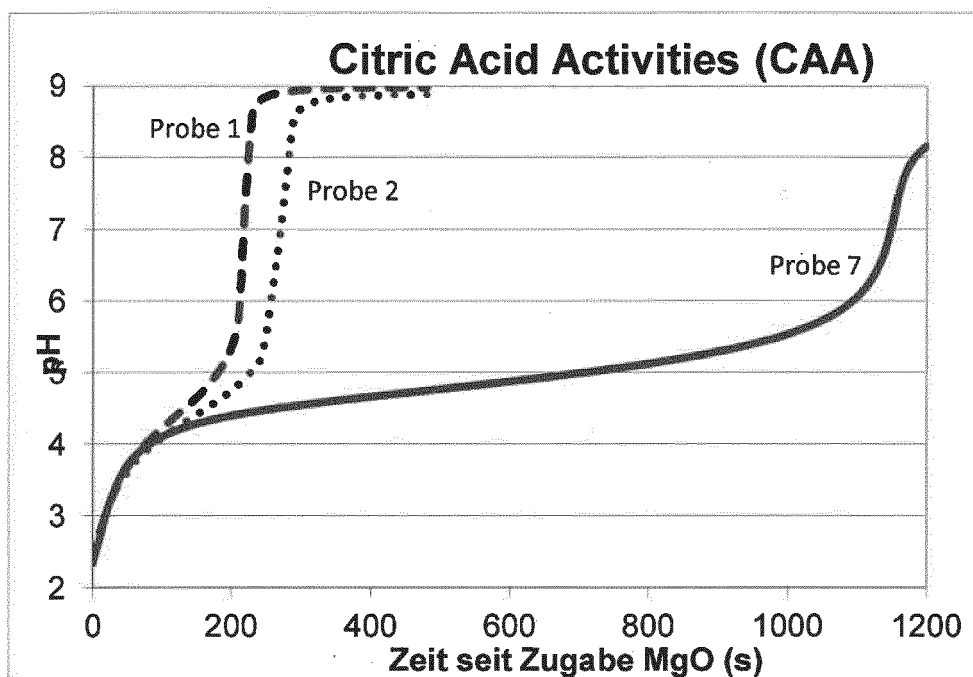


Fig. 2 Beispiel 1 (erfindungsgemäß), Beispiel 2 (erfindungsgemäß), Beispiel 7 (nicht erfindungsgemäß)

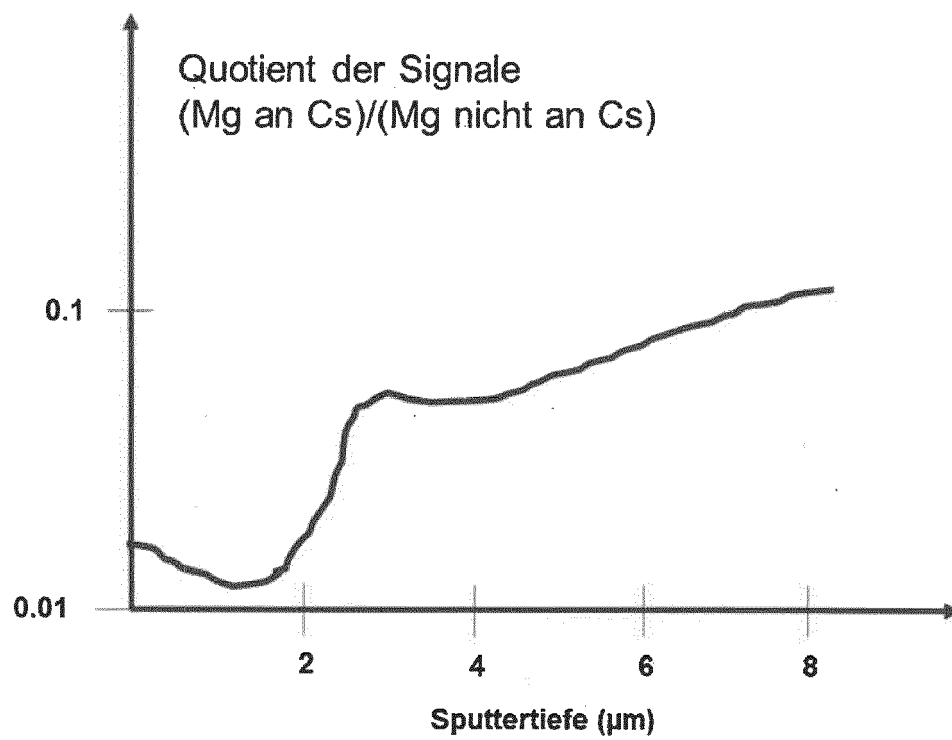


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 21 6455

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 239 688 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 7. Oktober 1987 (1987-10-07)	5	INV. C21D3/04
A	* Tabellen 3-4 * * Seite 7 - Seite 8; Beispiel 1; Tabelle 4 * * Ansprüche 1-5 *	1-4	C21D8/12 C21D9/46 C22C38/00 C22C38/02 C22C38/04
X	JP 2007 138199 A (JFE STEEL KK) 7. Juni 2007 (2007-06-07)	5	C22C38/06 C22C38/20
A	* Absatz [0062] * * Absatz [0068] - Absatz [0069] * * Steel E; Tabelle 1 * * No. 8; Tabelle 2 * * Ansprüche 1-3 *	1-4	H01F1/147
A	DE 10 2015 114358 A1 (THYSSENKRUPP ELECTRICAL STEEL GMBH [DE]) 2. März 2017 (2017-03-02) * Absatz [0043] - Absatz [0059] * * Ansprüche 1-7 * * Absatz [0020] *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C21D C22C H01F
A	EP 1 411 139 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 21. April 2004 (2004-04-21) * Absatz [0027] - Absatz [0035] * * Ansprüche 1-15 *	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 20. Mai 2022	Prüfer Neibecker, Pascal
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	

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

EP 21 21 6455

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

20-05-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0239688 A1	07-10-1987	EP 0239688 A1	07-10-1987
		JP S6196080 A	14-05-1986
		JP S6247924 B2	12-10-1987
		US 4632708 A	30-12-1986
<hr/>			
JP 2007138199 A	07-06-2007	JP 5011711 B2	29-08-2012
		JP 2007138199 A	07-06-2007
<hr/>			
DE 102015114358 A1	02-03-2017	BR 112018003100 A2	25-09-2018
		CN 107922987 A	17-04-2018
		DE 102015114358 A1	02-03-2017
		EP 3341500 A1	04-07-2018
		ES 2781335 T3	01-09-2020
		JP 2018532041 A	01-11-2018
		KR 20180057632 A	30-05-2018
		PL 3341500 T3	02-11-2020
		PT 3341500 T	31-03-2020
		RU 2018110082 A	30-09-2019
		US 2018237876 A1	23-08-2018
		WO 2017037019 A1	09-03-2017
<hr/>			
EP 1411139 A1	21-04-2004	CN 1529764 A	15-09-2004
		EP 1411139 A1	21-04-2004
		KR 20040013151 A	11-02-2004
		US 2004231752 A1	25-11-2004
		US 2008271819 A1	06-11-2008
		WO 03008654 A1	30-01-2003
<hr/>			

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 03000951 A1 [0006]
- DE 2247269 C3 [0009]