

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84810320.6

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 D 11/04**  
**C 25 D 11/08, C 25 F 3/04**

22 Anmeldetag: 28.06.84

30 Priorität: 14.07.83 CH 3860/83

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.01.85 Patentblatt 85/4

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG**

**CH-3965 Chippis(CH)**

72 Erfinder: **Maly, Zdenek**  
**Rosgartenstrasse 5a**  
**CH-8280 Kreuzlingen(CH)**

54 **Verfahren zur kontinuierlichen Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium durch elektrochemische Oxidation.**

57 Bei der Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie (40) aus Aluminium für Lackier-, Klebe- oder Kaschierverfahren werden Schwermetallverbindungen eingesetzt, die für viele Verpackungszwecke, insbesondere für Lebensmittelverpackungen, als bedenklich gelten.

Diese Nachteile werden vermieden, wenn das Band bzw. die Folie (40) in einem Elektrolyten (60) Einwirkungen eines dreiphasigen Drehstroms unterworfen wird, von dem eine Phase gleichgerichtet ist und die zu behandelnde Seite des Bandes bzw. der Folie mindestens drei hintereinander angeordnete Elektroden (1, 2, 3) passiert, von denen mindestens eine an die gleichgerichtete Phase, die übrigen an die anderen Phasen des Drehstroms angeschlossen sind.

Eine derartige Vorbehandlung hat gegenüber einer Wechselstromvorbehandlung den Vorteil, dass die erzeugten Oxidschichten hohe Haftfestigkeiten aufweisen und schneller durchgeführt werden können.

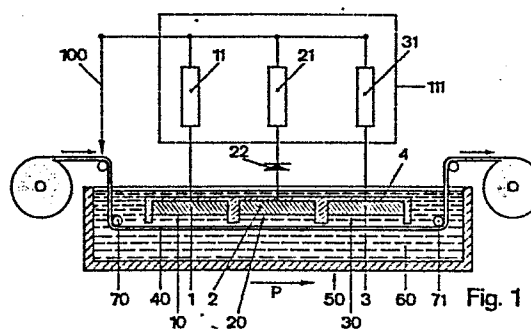


Fig. 1

Verfahren zur kontinuierlichen Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium durch elektrochemische Oxidation

---

5

Die Erfindung betrifft eine Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium für ein Lackier-, Klebe- oder Kaschierverfahren durch elektrochemische Oxidation.

10 Lackierte Bänder oder Folien aus Aluminium werden zur Herstellung von Verpackungsmaterialien für Lebensmittel eingesetzt, wobei das Metall durch die Lackschicht vor Korrosion geschützt wird. Für viele Verpackungszwecke genügt es, wenn der Lack auf unbehandeltes Aluminium aufgetragen wird. Für  
15 anspruchsvolle Verpackungen wie tiefgezogene Behälter für pasteurisier- oder sterilisierbare Füllgüter ist jedoch eine Vorbehandlung des Aluminiums, um eine ausreichende Lackhaftung zu gewährleisten, erforderlich.

20 Bekannt ist eine Vorbehandlung von Aluminiumbändern oder -folien durch chemische Umwandlung des Aluminiums an seiner Oberfläche. Meist werden solche Umwandlungsreaktionen in Chromsäure, Flussäure oder Phosphorsäure enthaltenden Bädern vorgenommen, wobei die neugebildete Schicht bei Ver-  
25 wendung von Chromsäure Chrom-VI-Verbindungen enthält, welche zunehmend für Lebensmittelverpackungen als bedenklich gelten. Es wurden daher bereits chrom-VI-freie Schutzschichten auf stromloser Basis entwickelt; die Qualität derartiger Schichten ist aber bezüglich Lackhaftung und  
30 Korrosionsbeständigkeit unzureichend, besonders für sterilisierbare Verpackungen.

Durch die DE-PS 17 71 057 ist es bereits bekannt, eine kontinuierliche Vorbehandlung eines Aluminiumstreifens für einen Lackauftrag dadurch zu erreichen, dass der Streifen durch ein wässriges, schwefelsaures Bad mit einer Temperatur von 80 - 100°C, in dem sich Elektroden befinden, geführt und mit Wechselstrom anodisch oxidiert wird. Die Einrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens besteht aus zwei gegeneinander und gegen das Bad isolierend getrennter Elektroden, welche an eine Wechselstromquelle angeschlossen und in den Schwefelsäure-Elektrolyten eingetaucht sind. Das durch den Elektrolyten laufende Metallband erhält somit, der Frequenz des Wechselstromes folgend, von den Elektroden ein positives und negatives Potential, was dazu führt, dass am Aluminiumstreifen eine Oxidschicht gebildet wird, die sich wieder zum grössten Teil auflöst, wenn der Aluminiumstreifen die Kathode bildet. Dabei erfolgt die Auflösung der etwa 0,05 µm dicken Oxidschicht nicht gleichmässig sondern punktförmig unter Bildung von Kratern, wodurch für die nachfolgende Lackierung ein aufgerauhter Haftgrund geschaffen wird.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, das die Haftung des nachfolgend aufgetragenen Lackes oder Klebers bzw. bei der Kaschierung mindestens den bereits üblichen Ansprüchen genügt und die gebildete Schicht frei von Schwermetallen ist. Ferner soll das Vorbehandlungsverfahren kontinuierlich und schneller als die herkömmlichen Verfahren erfolgen.

Zur Lösung dieser Aufgabe führt, dass ein Band oder eine Folie in einem Elektrolyt Einwirkungen eines drei-phasigen

Drehstroms unterworfen wird, von dem eine Phase gleichgerichtet ist, und die zu behandelnde Seite des Bandes bzw. der Folie mindestens drei hintereinander angeordnete Elektroden passiert, von denen mindestens eine, vorzugsweise  
5 die mittlere, an die gleichgerichtete Phase, die übrigen an die anderen Phasen des Drehstroms angeschlossen sind.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen 2 bis 7.

10

Es wurde festgestellt, dass in einer Einrichtung mit drei gegeneinander und gegen das zu behandelnde Aluminiumband isolierend angeordneten Elektroden, welche jeweils auf eine Phase eines drei-phasigen Drehstroms angeschlossen wurde,  
15 in einem Schwefelsäure-Elektrolyt Oxidschichten erzeugt werden können, bei denen die Lackhaftung gleich oder besser als bei Chromatschichten ist, insbesondere wenn der zu behandelnde Streifen an die Nullphase angeschlossen wird. Die Anwendung des Drehstroms allein ergibt jedoch keine be-  
20 schleunigte Oxidschichtbildung.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass beim Gleichrichten von einer oder zwei Phasen des Drehstroms während der Behandlung eines Aluminiumbandes eine Verschie-  
25 bung zur stärkeren Oxidbildung auf Kosten der Auflösung der bereits gebildeten Oxidschicht stattfindet und somit die kraterbildende für die gute Lackhaftung nötige Auflösung der Oxidschicht zwar stattfindet, aber nicht bis zum Grundmetall erfolgt. Durch die in den Vertiefungen der Krater  
30 verbliebene Oxidschicht wird eine höhere Korrosionsbeständigkeit erreicht, was besonders für Verpackungszwecke von

korrosiven Füllgütern von eminenter Bedeutung ist und beispielsweise eine höhere Sterilisationsbeständigkeit derartig behandelter, zu Verpackungen verarbeiteter Bänder zur Folge hat.

5

Die elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden und am Band, besonders beim Gleichrichten von einer oder zwei Phasen, sind offensichtlich kompliziert und noch nicht endgültig geklärt.

10

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich anhand der nachfolgenden Beschreibung sowie der Zeichnung; diese zeigt in

15	Figuren 1 bis 3	schematisch im Querschnitt die Elektroden-Aluminiumband-Anordnung, in
	Figur 4	vergleichende Lackhaftungsergebnisse der Erfindung mit dem Stand
20		der Technik.

Figur 1 zeigt eine Wanne 50, in der sich ein Elektrolyt 60 befindet und in den Elektroden 1, 2, 3 eintauchen, unter die über Umlenkrollen 70, 71 ein Aluminiumband 40 bewegt wird. Die Elektroden sind in einer Halterung 4 aus elektrisch isolierendem Material so eingebettet, dass nur die dem Metallband 40 zugewandten Elektrodenflächen 10, 20, 30 nicht isoliert sind. Die auf das Band 40 gerichteten, zwischen den Elektroden 1, 2, 3 befindlichen Wände der Halterung 4 überragen die Elektrodenflächen 10, 20, 30 und reichen möglichst nahe an die Oberfläche des Bandes 40 heran,

ohne diese jedoch zu berühren. Die Elektroden 1 und 3 sind mit den Wicklungen 11 und 31 des Dreiphasenformators 111 direkt, die Elektrode 2 über eine Diode 22 mit der Wicklung 21 verbunden. Bei dem Prozess fließt der Strom zwischen  
5 den drei Elektroden über das Metallband 40, das dabei oxidiert wird. Der Anschluss des Nulleiters 100 an das Aluminiumband 40 ist besonders erforderlich, wenn die Elektrodenflächen 10, 20, 30 erheblich über die Breite des Bandes 40 hinausragen. Die Laufrichtung des Metallbandes 40 ist  
10 durch den Pfeil P angezeigt.

In den Figuren 2 und 3 wurde der Uebersichtlichkeit wegen die Wanne mit dem Elektrolyt und die Führung des Metallstreifens nicht gezeichnet. In Fig. 2 wird statt der Diode  
15 22 bei der Elektrode 2 ein Graetz-Gleichrichter 25 bei sonst gleicher Anordnung wie in Fig. 1 verwendet. Figur 3 zeigt bei gleicher Anordnung wie bei den Figuren 1 und 2 eine weitere Diode 23, welche die mittlere Elektrode 2 mit der Elektrode 3 verbindet. Für beidseitige Oxidation des  
20 Metallbandes wird das gleiche Elektrodensystem 1, 2, 3 und 4 gegen die Unterseite des Bandes angeordnet, wobei die einzelnen Elektroden parallel zu den oberen angeschlossen werden.

25 Bei der Elektrode 1, welche vorwiegend die Funktion für die Entfettung des Bandes ausübt, bringt das Gleichrichten der ersten Phase, sowohl in positiver wie auch in negativer Richtung eher schlechtere Ergebnisse als bei nicht gleichgerichteter Phase. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt  
30 werden, dass beim Wechseln der positiven und negativen Halbwellen des Stroms, die aus undefinierten Oxiden und Walzölspuren bestehende Oxidhaut besser zerstört und aufge-

löst wird, als wenn sie nur der auflösenden Wirkung eines negativen Potentials ausgesetzt wird. Ausserdem wird dabei eine Grundstruktur der Oxidhaut gebildet, die bei den zwei folgenden Stufen abgebaut wird.

5

Im Bereich der Elektrode 2 wird die Oxidhaut des Aluminiumbands verstärkt, wenn die zweite Phase über einen Gleichrichter so an diese Elektrode angeschlossen ist, dass die Elektrode vorwiegend ein negatives und das Band überwiegend  
10 ein positives Potential erhält. Versuche zeigten, dass es vorteilhaft ist, diese Phase über eine Diode, wie in Fig. 1 dargestellt, anstatt über einen Graetz-Gleichrichter 25 zu einem pulsierenden Gleichstrom gleichzurichten, obwohl hiermit auch recht gute Ergebnisse erzielt werden. Es ist  
15 ein weiterer Vorteil, an die mittlere Elektrode 2 über eine gleichsinnig gepolte Diode 23 auch die dritte Phase der Elektrode 3 anzuschliessen. Auch hier sind die elektrochemischen Vorgänge nicht völlig geklärt, aber es wird angenommen, dass durch die Frequenzverschiebung Potentialdiffe-  
20 renzen zwischen den beiden Phasen entstehen, während ein Teil des negativen Halbwellenstroms der dritten Phase der Elektrode 3 zu der mittleren Elektrode 2 fliesst und im Gegensatz dazu das positive Potential an der dritten Elektrode 3 ansteigt.

25

Die Elektrode 3, mit oder ohne Anschluss der Diode 23 an die mittlere Elektrode 2, bewirkt, die erforderliche kraterförmige Auflösung der Oxidschicht zu beenden. Wenn die Phase der angeschlossenen Elektrode 3 so gleichgerichtet  
30 wird, dass das Metallband nur negatives Potential erhält, um eine stärkere Auflösung der Oxidschicht herbeizuführen, bewirkt die Wechselwirkung eher eine Zerklüftung der Oxid-

schicht als eine reine Auflösung; selbst mit pulsierendem negativem Potential.

Bei Versuchen unter Verwendung eines Schwefelsäure-Elektro-  
5 lyten (10 bis 30%ig) und sonst üblichen Betriebsbedingungen wurde festgestellt, dass es für die erforderliche Haftung der Oxidationsschicht vorteilhaft ist, das Bad auf mindestens 50°C zu erwärmen. Alle nachfolgend beschriebenen Beispiele wurden aber bei einer Temperatur von 90°C durch-  
10 geführt, da es sich herausstellte, dass sich die Oxidhaut schneller bildete und gleichzeitig eine hervorragende Haftfestigkeit aufwies. Ferner zeigte sich, dass die Oxidschicht bei 10 bis 30%iger Schwefelsäure, insbesondere bei 15 bis 20%iger, für nachfolgendes Lackieren besonders ge-  
15 eignet ist.

#### Beispiele

Zur Prüfung der Haftfestigkeit der Oxidschichten wurden die  
20 oxidierten Aluminiumbänder mit einer Dicke von 1/10 mm mit einem Epoxi-Phenollack so lackiert, dass nach dem Einbrennen bei 205°C eine Lackschicht von 6 bis 7 µm Dicke entstand. Die Probestreifen wurden sodann geteilt und unter Verwendung einer Polyamid-Folie so zusammengefügt, dass jede  
25 Polyamidfolienseite mit einer Lackfläche in Kontakt kam. In dieser Sandwichanordnung wurde das Material eine Sekunde lang bei 220° quer zur Walzrichtung gesiegelt und in 15 mm breite Probestreifen geschnitten. Die Hälfte der Proben wurde anschliessend 20 Min. bei 121°C in destilliertem Was-  
30 ser sterilisiert.



Durch eine Schälkraftmessung bei einem Abzugswinkel von 180° mit einem Instron-Zugkraftmessgerät konnte die Haftfestigkeit des Lackes ermittelt werden, da es beim Abschälen ausnahmslos zur Trennung der Lackschicht vom Metall kam und keine Kohäsionsbrüche auftraten. Die Ergebnisse wurden mit den durchschnittlichen Schälkraftwerten -- 16 N/15 mm bei sterilisierten Proben -- von chromatierten Oberflächen verglichen.

10 Ferner wurden Versuche mit verschiedenen Stromarten unter sonst konstanten Versuchsbedingungen -- 5 Sekunden Behandlungszeit, Schwefelsäure-Elektrolyt 15 - 20%ig, bei 90°C oxidiert -- durchgeführt, die Proben anschliessend lackiert und die Haftung gemessen. Figur 4 stellt diese Ergebnisse in Abhängigkeit der Ladungsdichte dar. Es zeigen:

- Kurve a die Ergebnisse mit einphasigem Wechselstrom,
- Kurve b die Ergebnisse mit dreiphasigem Drehstrom ohne Gleichrichtung,
- 20 Kurve c die Ergebnisse mit dreiphasigem Drehstrom und partieller Gleichrichtung nach Anordnung gemäss Fig. 3 und
- Kurve d eine übliche Konversionsschicht (chromatiert, stabilisiert).

25

Aus den Kurven ist ersichtlich, dass für die gleiche Haftung bei Wechselstrom eine Strommenge von über 130 Coulomb/dm<sup>2</sup> benötigt wird, während bei Drehstrom schon 75 Coulomb/dm<sup>2</sup> ausreichen. Wenn jedoch die Phase für die mittlere Elektrode 2 mit einer Diode 22 gleichgerichtet wird und ein

30

Teil des Stromes für die letzte Elektrode 3 ebenfalls über eine Diode 23 der mittleren Elektrode 2 zugeschaltet wird, wird eine Lackhaftung erreicht, welche denjenigen gemäss des Standes der Technik weit überlegen ist.

5

Aehnlich gute Versuchsergebnisse wurden mit dem erfindungsgemässen Vorbehandlungsverfahren bei Klebe- und Kaschierversuchen vorgefunden.

10 Das Verfahren nach der Erfindung ermöglicht somit, Bänder und Folien aus Aluminium für sterilisierbare Verpackung ohne Anwendung von chrom-VI-haltigen Konversionsschichten herzustellen. Ausserdem wird eine Verkürzung der Vorbehandlung auf ein Drittel bis ein Viertel der Zeit erreicht, die  
15 bei der Vorbehandlung durch chemische Prozesse notwendig ist.

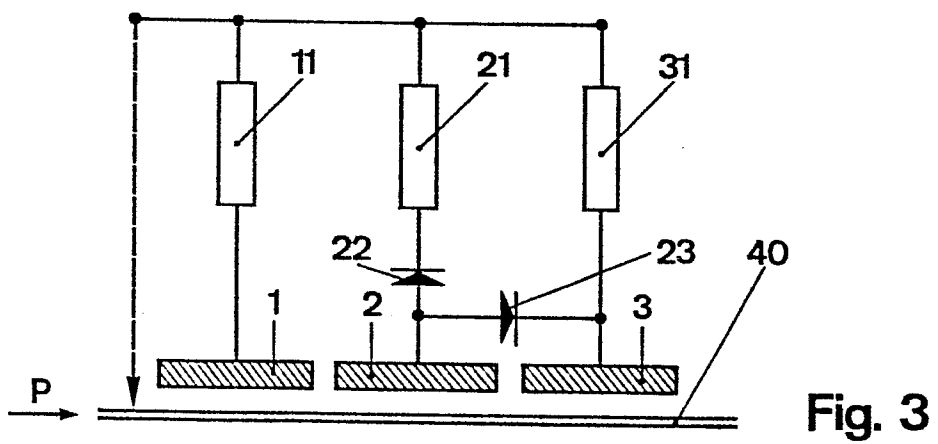
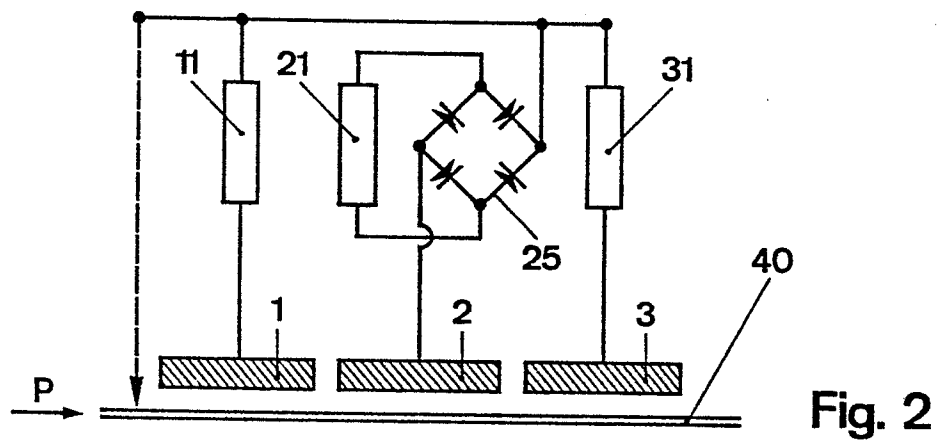
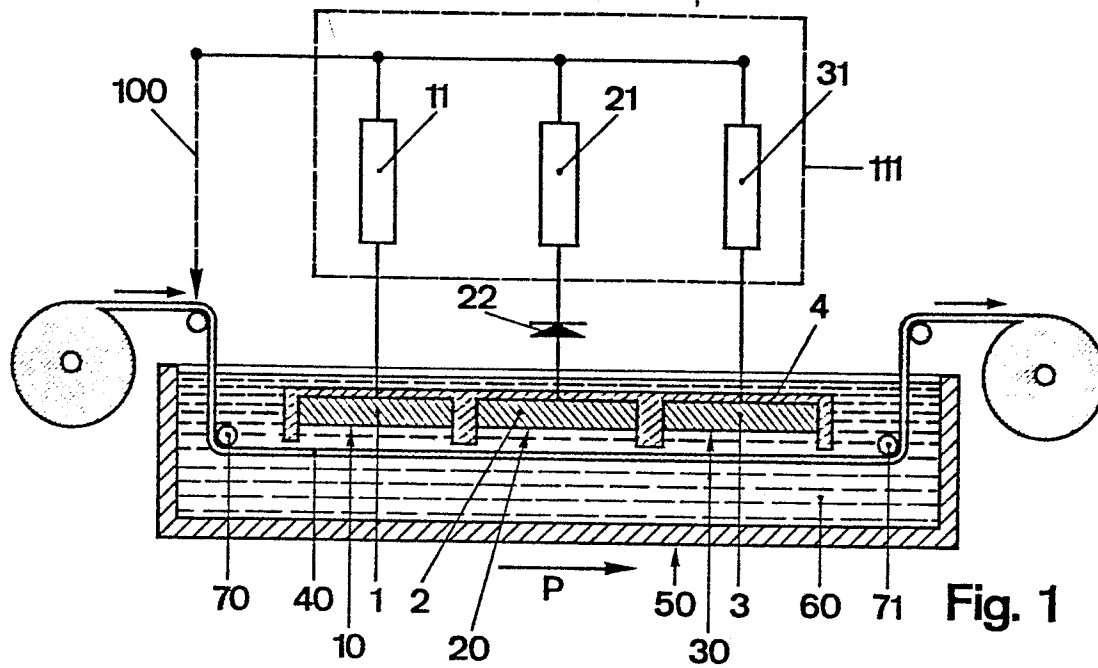
Eine deutliche Verbesserung der Lackhaftung gegenüber nur chemisch entfetteten Folien für nicht sterilisierbare Ver-  
20 packungen wird schon bei einer Ladungsdichte von 10 Coulomb/dm<sup>2</sup> erreicht, so dass das Verfahren auch eine konventionelle Entfettung ersetzen kann.

Patentansprüche

1. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium für ein Lackier-, Klebe- oder Kaschierverfahren durch elektrochemische Oxidation, dadurch gekennzeichnet, dass ein Band oder eine Folie (40) in einem Elektrolyten (60) Einwirkungen eines Drei-Phasen-Drehstroms unterworfen wird, von dem eine Phase gleichgerichtet ist und die zu behandelnde Seite des Bandes bzw. der Folie (40) drei hintereinander angeordnete Elektroden (1,2,3) passiert, von denen mindestens eine, vorzugsweise die mittlere (2), an die gleichgerichtete Phase, die übrigen an die anderen Phasen des Drehstroms angeschlossen sind.
2. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Band bzw. die Folie (60) am Nulleiter (100) angeschlossen ist.
3. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Drehstrom unterworfenen Oberfläche des Bandes bzw. der Folie (40) eine Ladungsdichte von mindestens 10 Coulomb/dm<sup>2</sup> aufweist.

4. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gleichgerichtete Phase, vorzugsweise mit Hilfe einer Diode (22), so gleichgerichtet ist, dass die daran angeschlossene Elektrode (2) ein negatives und das Band bzw. die Folie (40) ein positives Potential erhält.
5. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zu der Elektrode (2) mit gleichgerichteter Phase eine weitere Elektrode, vorzugsweise die letzte Elektrode (3), über eine Diode (23) so geschaltet ist, dass diese Diode die negative Halbwelle der Wechselstromphase in Richtung der Elektrode (2) mit gleichgerichteter Phase durchlässig ist.
6. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (60) 10 bis 30%ige, vorzugsweise 15 bis 20%ige Schwefelsäure enthält und eine Temperatur von mindestens 50°C, vorzugsweise etwa 90°C, aufweist.

7. Vorbehandlung eines Bandes oder einer Folie aus Aluminium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung kontinuierlich durchgeführt wird.



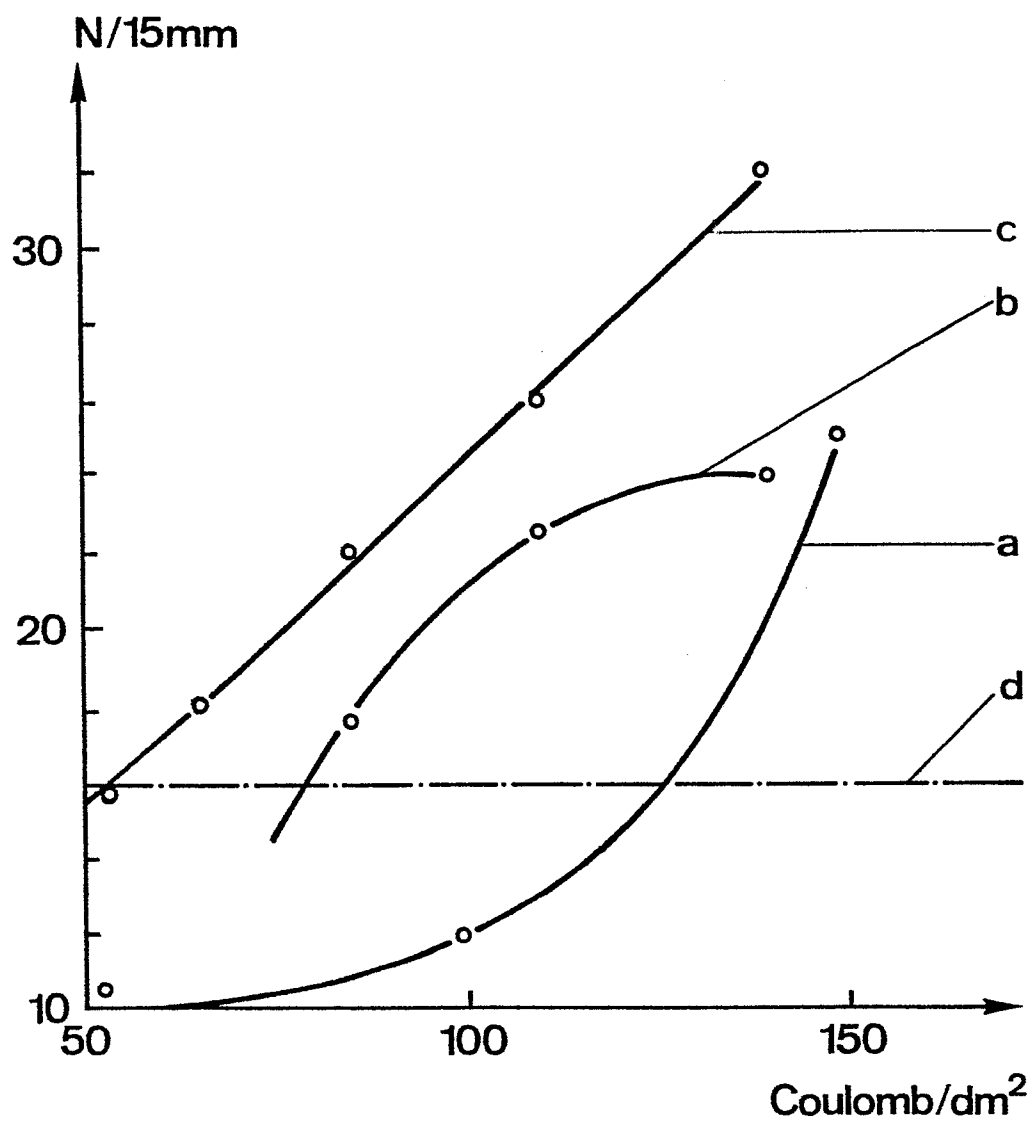


Fig. 4



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84810320.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <del>X</del> 4)
X	EP - A1 - 0 082 452 (AMERICAN HOECHST CORPORATION) * Ansprüche 1,2,5 *	1	C 25 D 11/04 C 25 D 11/08 C 25 F 3/04
	--		
A	CH - A5 - 559 253 (THE SCIONICS CORPORATION) * Ansprüche *	1	
	--		
A	DE - A1 - 2 853 609 (FUJI PHOTO CO., LTD) * Ansprüche *	6,7	
	----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 14-09-1984	Prüfer SLAMA
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			