

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 209 940 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
27.12.90

⑤①

Int. Cl.⁶: **H01F 1/18**

②①

Anmeldenummer: **86201208.5**

②②

Anmeldetag: **09.07.86**

⑤④

Verfahren zum Aufbringen einer Isolierschicht.

③⑩

Priorität: **17.07.85 DE 3525430**
09.11.85 DE 3539774

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.87 Patentblatt 87/5

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.12.90 Patentblatt 90/52

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

⑤⑥

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 132 828
DE-A- 2 336 142
DE-A- 2 638 712
DE-C- 1 249 965
FR-A- 2 058 055
US-A- 4 103 049

⑦③

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

⑦②

Erfinder: **Quack, Günther, Dr., c/o Metallgesellschaft AG**
Reuterweg 14, D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Domes, Heribert, Sudetenstrasse 27,**
D-6292 Weilmünster 1(DE)

⑦④

Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte,**
Postfach 14 01 61 Schumannstrasse 97,
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

EP 0 209 940 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrisch isolierenden Beschichten von Stahlblech durch Aufbringen einer wäßrigen Behandlungsflüssigkeit, die ein wasserverdünnbares Harz sowie – auf 100 Gewichtsteile Harz bezogen – 0,1 bis 80 Gewichtsteile Fluorid eines mehrwertigen Metalles, insbesondere Aluminiumfluorid, enthält, auf das Stahlblech und anschließendes Trocknen der Beschichtung.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Eisenkernen für z.B. Motoren, Transformatoren und dergl. Elektroblech mit einer Isolierschicht zu versehen, dann zu stanzen, die Stanzabschnitte zu stapeln und an den Kanten miteinander zu verschweißen. Neben der Isolierwirkung der jeweiligen Isolierschicht bestimmt diese auch maßgeblich die Standzeit der Stanzwerkzeuge, d.h. die Zeit, nach der ein Nachschärfen unumgänglich ist. Ein wesentliches Kriterium für die Qualität der Isolierschicht und schließlich auch ihr Verhalten bei der meist erforderlichen Entspannungsglühung und ihr Einfluß auf die Beschaffenheit der beim Verschweißen der Stanzabschnitte entstehenden Schweißnaht.

Derartige Isolierschichten können anorganischer Natur sein und beispielsweise mittels Chromsäure und/oder Phosphorsäure bzw. Phosphat enthaltenden Behandlungsflüssigkeit gebildet werden. Obgleich deren Isolierwirkung meist von zufriedenstellender Qualität ist, ist der Verschleiß der Stanzwerkzeuge im allgemeinen vergleichsweise hoch. Chromsäure ist zudem unter dem Aspekt des Umweltschutzes unerwünscht.

Eine andere Kategorie von Isolierschichten, die durch Applikation von Behandlungsflüssigkeiten auf Basis organischer Harze, gegebenenfalls mit anorganischen Zusätzen, erzeugt werden, verlängert die Werkzeugstandzeit.

So ist z.B. aus der DE-B 1 249 965 ein Verfahren zum Aufbringen einer elektrisch isolierenden Schicht auf Stahlblech mittels einer Lösung bekannt, die ein wasserverdünnbares Harz, Polyacrylsäure und Aluminiumfluorid enthält. Auch aus der US-A 4 103 049 und der EP-A 132 842 sind Stahlblechbeschichtungen mit wasserlöslichem Harz und mehrwertigen Metallfluoriden als bekannt zu entnehmen. Die Haftfestigkeit der nach diesem bekannten Verfahren hergestellten elektrischen Isolierschichten auf Stahlblech ist aber nach einer Entspannungsglühung und im Schweißnahtbereich unbefriedigend. Soweit die bekannten Harzaufbereitungen Chromverbindungen, insbesondere Chromatverbindungen, enthalten, sind sie nicht umweltverträglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum elektrisch isolierenden Beschichten von Stahlblech bereitzustellen, das ohne zusätzlichen verfahrensmäßigen oder apparativen Aufwand Isolierschichten bildet, die auch nach einem Glühen des Stahlblechs noch ausreichende Haftfestigkeit besitzen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der chrom- bzw. chromatfreien Behandlungsflüssigkeit zusätzlich 0,1 bis 40 Gewichtsteile Borat, insbesondere Natriumborat, bezogen auf 100 Gewichtsteile Harz, zugesetzt werden.

Die vorgenannte Wasserverdünnbarkeit im alkalischen Medium heißt, daß das Harz entweder wasserlöslich oder im alkalischen wäßrigen Medium über einen weiten Konzentrationsbereich homogen verteilbar sein muß. Besonders geeignete Harze sind Polyester-, Polyamid-, Epoxy-, Phenol- oder Melaminharze bzw. Modifikationen hiervon, die gegebenenfalls mit neutralisierbaren sauren Gruppen versehen sind, aber auch mit Emulgatoren leicht im wäßrigen alkalischen Medium homogen verteilter Harze, wie z.B. Latices auf der Basis von Acrylaten, Styrol, Butadien oder Epoxyharz.

Fluorid eines mehrwertigen Metalles in Mengen von 0,1 bis 80 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Harz ist insbesondere für die Bildung einer einwandfreien Schweißnaht der gestapelten Stanzabschnitte bei wirtschaftlich realistischer Schweißgeschwindigkeit verantwortlich. Es sind insbesondere Eisen-, Mangan-, Barium-, Strontium-, Calcium-, Cer- oder Kupferfluoride, einzeln oder in beliebiger Mischung, vorzugsweise Aluminiumfluorid, geeignet.

Speziell bei Verwendung von Aluminiumfluorid, das durch alkalisch reagierende Zusätze leicht in eine wäßrige Dispersion überführbar ist, sind sehr hohe Schweißgeschwindigkeiten ohne die Gefahr einer dabei auftretenden Blasen- oder Schweißperlenbildung möglich.

Der Boranteil, bevorzugt Natriumborat, beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile Harz, 0,1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsteile. Das Borat kann in Form von Borsäure oder Alkaliborat eingebracht werden. Der Boratgehalt ist insbesondere für die Haftfestigkeit der Beschichtung verantwortlich, insbesondere wenn sich die Harzkomponente bei der anschließenden Folgebehandlung, z.B. beim Entspannungsglühen, zersetzt. Das Borat bewirkt dann eine feste Haftung der Eisenoxidschicht sowie des eventuell entstehenden Zersetzungsrückstandes der Harzkomponente und der Fluoridkomponente auf der Metalloberfläche, d.h. vermeidet die Entstehung eines losen, leicht entfernbaren Pulvers.

Die Behandlungsflüssigkeit soll frei von Chromverbindungen, insbesondere Chromatverbindungen, sein, damit irgendwie geartete Beeinträchtigungen der Umwelt bzw. besondere Sicherheitsvorkehrungen bei der Applikation der Behandlungsflüssigkeit entfallen.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt zu bringen, die zusätzlich dispergierte Partikel auf Silikat- und/oder Polymerbasis enthält. Derartige dispergierte Partikel können Silikate beliebiger Herkunft und alle Polymere sein, die in der Behandlungsflüssigkeit beständig sind, sich also beispielsweise nicht auflösen, und die zu sphärischen Körpern verformbar sind. Besonders günstige Ergebnisse werden erhalten, wenn dispergierte

Partikel in einer Menge von 3 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Harz, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 2 bis 20 µm, aus Talkum, Vinylgruppen bzw. substituierte Vinylgruppen gebildeten Polymere oder Copolymerisate von Polyvinylidenchlorid oder Methylmethacrylat mit Acrylnitril eingesetzt werden.

Die Behandlungsflüssigkeit kann darüber hinaus weitere an sich bekannte Zusätze enthalten. Hierbei handelt es sich zweckmäßigerweise um Mittel, die eine ordnungsgemäße Aufbringung der Behandlungsflüssigkeit erlauben, nämlich Antiabsetzmittel, Viskositätsregulatoren, Entschäumer, Netzmittel und Verlaufsmittel, bzw. um Mittel, die ein verbessertes Gleiten beim Stanzvorgang ermöglichen und daher den Verschleiß der Stanzwerkzeuge zusätzlich verringern, nämlich z.B. um Wachse auf Basis Polypropylen oder um Polyamid oder Silikonöle.

Um einerseits die erforderliche Schichtdicke mit im allgemeinen unter 10 µm, zweckmäßigerweise jedoch unter 4 µm (angegeben als trockener Film), andererseits eine einfache Aufbringung des hierfür erforderlichen Feuchtfilms zu erreichen, sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt zu bringen, deren Gehalt an Trockensubstanz 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

Hiermit ist gleichzeitig der Vorzug verbunden, daß ein unnötig hoher Aufwand für Wasserverdampfung und Transport vermieden wird.

Die Aufbringung der Behandlungsflüssigkeit kann auf jede beliebige Weise, z.B. durch Tauchen, Spritzen, Durchziehen durch einen Behandlungsbehälter, erfolgen. Besonders vorteilhaft ist jedoch, die Behandlungsflüssigkeit mit dem Stahlblech durch Walzenauftrag in Kontakt zu bringen. Hierdurch läßt sich weitgehend unabhängig von der Viskosität der Behandlungsflüssigkeit ein Feuchtfilm konstanter Dicke erzeugen. Bei Bandbeschichtungsverfahren kann beispielsweise die Beschichtung bei einer Bandgeschwindigkeit bis ca. 120 m/sec und mehr erfolgen. Die anschließende Auftrocknung der Schicht geschieht zweckmäßigerweise bei 120 bis 350°C (Objekttemperatur), z.B. im Durchlaufofen. Als Richtwert gilt etwa 20 sec Trockendauer bei 300°C.

Grundsätzlich können die anschließend ausgestanzten, gestapelten und verschweißten Bleche ohne weitere Behandlung ihrem Verwendungszweck zugeführt werden. Generell ist jedoch zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften ein Entspannungsglühn der verschweißten Blechstapel vorgesehen. Die Glühbehandlung kann – sofern in Luft durchgeführt – bis über 600°C und – sofern unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt – bis über 850°C vorgenommen werden.

Der herausragende Vorteil der Erfindung besteht darin, daß elektrisch isolierende Beschichtungen mit hohem Isolationsvermögen auf Stahlblech in einfacher Weise aufgebracht werden können und daß die die Blechstapel zusammenhaltenden Schweißnähte mit hoher Geschwindigkeit gezogen werden können. Infolge des wäßrigen Systems entfallen die bei Systemen auf Basis organischer Lösungsmittel erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen. Die erzeugten Isolierschichten zeichnen sich durch hohe Haftfestigkeit aus, die im Falle einer Entspannungsglühbehandlung durch den Boratgehalt der Behandlungsflüssigkeit verstärkt wird. Die Stanzbarkeit des beschichteten Bleches und die Standzeit der Stanzwerkzeuge sind sehr gut.

Ein zusätzlicher Vorteil bei Einsatz von Behandlungsflüssigkeiten mit einem Gehalt an dispergierten Partikeln auf Silikat- und/oder Polymerbasis ist, daß beim Verschweißen der gestapelten Bleche ohne Elektrodenwechsel Schweißnähte von etwa 10- bis 20facher Länge gezogen werden können und eine Rußbildung weitgehend unterbleibt.

Die bevorzugt vorgesehene Arbeitsweise mit Freiheit der Behandlungsflüssigkeit von Chromverbindungen, insbesondere von Chromatverbindungen, hat zudem den Vorteil, daß eine Beeinträchtigung der Umwelt vermieden wird und auf besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Bandbehandlung verzichtet werden kann.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

100 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes wurden mit
20 Gew.-Teilen Aluminiumfluorid (berechnet als $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
7 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),
14 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und
115 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser
gemischt.

Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung waren dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz zugesetzt worden.

Diese Formulierung wurde auf die Oberfläche eines Si-legierten Elektro-Stahlbleches einer Nennstärke von 0,5 mm (Sorte V 700 – 50 A nach DIN 46400 Teil 1) mit Hilfe einer Gummiwalze beidseitig aufgetragen. Zur Aushärtung der Beschichtung erfolgte anschließend eine Behandlung der beschichteten Bleche bei einer Temperatur von 300°C innerhalb eines Zeitraumes von 20 Sekunden. Die Trockenschichtstärke betrug jeweils $1\text{ µm} \pm 0,2\text{ µm}$.

Die Qualität der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle 1.

Beispiel 2

Es wurden
 40 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes
 5 25 Gew.-Teile eines Acrylatharzes
 35 Gew.-Teile Aluminiumfluorid (ber. als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 7 Gew.-Teile Natriumborat (ber. als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
 14 Dimethylethanolamin und
 115 vollentsalztes Wasser
 10 vermischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung waren dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz zugesetzt worden.
 Die Verarbeitung erfolgte unter den Bedingungen des Beispiels 1. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 3

60 Gew.-Teile eines modifizierten Polyesterharzes
 40 Gew.-Teile eines Melaminharzes
 20 20 Gew.-Teile Aluminiumfluorid (ber. als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 7 Gew.-Teile Natriumborat (ber. als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
 14 Gew.-Teile Dimethylethanolamin und
 115 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser wurden gemischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung waren dem
 25 Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz zugesetzt worden.
 Auch in diesem Fall war die Verarbeitung der Behandlungsflüssigkeit in Übereinstimmung mit Beispiel 1. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Vergleichsbeispiel 4

30 100 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes wurden mit
 20 Gew.-Teilen Aluminiumfluorid (ber. als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 14 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und
 115 Gew.-Teile vollentsalztem Wasser
 35 gemischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung sind dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz zugesetzt worden.
 Verarbeitung der Behandlungsflüssigkeit war mit Beispiel 1 identisch.

Vergleichsbeispiel 5

100 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes wurden mit
 6 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und
 45 115 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser
 gemischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung sind dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz zugesetzt worden.
 Die Verarbeitung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt.
 Die nachfolgende Tabelle 1 enthält die mit den einzelnen Beispielen erzielten Ergebnisse.
 50 Zeile 2 gibt die Trockenschichtstärke an.
 In Zeile 3 ist der interlaminare Übergangswiderstand in $\omega \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einem Anpreßdruck von $100 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$, einer Elektrodenfläche von 4 cm^2 und einer Spannung von 100 mV für die doppelte, auf dem Elektroblech befindliche Isolierschicht vor dem Glühen angeführt. Die Beurteilung mit R 50 bedeutet, daß
 55 50% der Meßwerte über dem angegebenen Widerstandswert liegen.
 Zeile 4 enthält den Übergangswiderstand wie für Zeile 3 erläutert, jedoch nach dem Glühen während einer Stunde bei 600°C in Luft.
 In Zeile 5 ist die Korrosionsbeständigkeit genannt. Ihre Bestimmung erfolgte durch den Klimawechseltest gemäß DIN 50017, bei dem das beschichtete Blech zunächst 8 Stunden einer Atmosphäre von 40°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit und anschließend 16 Stunden normalem Raumklima ausgesetzt wurde.
 60 Das Haftvermögen, das gleichzeitig auch eine Aussage über das Dehnvermögen der Schicht beinhaltet, gemäß Zeile 6 wurde durch Biegeversuche um den konischen Dorn ermittelt.
 Beim Gitterschnitt gemäß Zeile 7 werden durch bis auf die Metalloberfläche gehende Kreuzschnitte
 65 1 mm^2 große Felder geschaffen. Durch Aufbringen und Abreißen von Klebeband werden dann die beschädigten bzw. abgelösten Felder ermittelt.

In Zeile 8 ist die Fläche angegeben, die nach der Glühung während einer Stunde bei 600°C in Luft nach der vorgenannten Klebebandmethode auf der Metalloberfläche haften bleibt.

Zur Ermittlung der Lösungsmittelbeständigkeit gemäß Zeile 9 wurde ein mit Methylenchlorid (CH_2Cl_2) getränkter Wattebausch 50mal über eine bestimmte Stelle der Beschichtung geführt und eine eventuelle Veränderung bewertet.

Zeile 10 gibt die zulässige Geschwindigkeit an, mit der beim einen Preßdruck des Blechstapels von 250 $\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Stromstärke von 90 bis 120 A unter Argonatmosphäre eine einwandfreie, insbesondere porenfreie Schweißnaht gezogen werden kann.

Wie sich aus der Tabelle 1 ergibt, sind die Ergebnisse hinsichtlich Übergangswiderstand vor und nach dem Glühen (Zeile 6), Gitterschnitt (Zeile 7) und Lösungsmittelbeständigkeit (Zeile 9) übereinstimmend gut. Gegenüber dem Vergleichsbeispiel 5 zeigt das Vergleichsbeispiel 4 (beide boratfrei) auch keine optimale Haftung der Isolierschicht, sofern eine Glühbehandlung vorgesehen ist (Zeile 8), jedoch eine Verbesserung bei der Schweißbarkeit (Zeile 10).

Tabelle 1				
Eigenschaften	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Trockenschichtstärke	1 $\mu\text{m} \pm 0,2$	1 $\mu\text{m} \pm 0,2$	1 $\mu\text{m} \pm 0,2$	1 $\mu\text{m} \pm 0,2$
Übergangswiderstand vor dem Glühen (Ω)	R 50 > 10'	R 50 > 10'	R 50 > 10'	R 50 > 10'
Übergangswiderstand nach dem Glühen (Ω)	R 50 > 10'	R 50 > 10'	R 50 > 10'	R 50 > 10'
Korrosionsbeständigkeit	keine Rostbildung	keine Rostbildung	keine Rostbildung	keine Rostbildung
Haftvermögen vor dem Glühen	< 3 mm	< 3 mm	< 3 mm	< 3 mm
Gitterschnitt DIN 53151 nach dem Glühen	GTO 100 %	GTO 100 %	GTO 100 %	GTO 20 %
haftende Fläche in %	100 %	100 %	100 %	20 %
Beständigkeit gegen org. Lösungsmittel	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
Schweißgeschwindigkeit	> 1250 mm/min	> 1250 mm/min	> 1250 mm/min	> 1250 mm/min
				< 500 mm/min

Die Beispiele 1 bis 3 mit der bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung veranschaulichen, daß unter Beibehaltung der wesentlich verbesserten Schweißbarkeit (Zeile 10) auch die Haftung nach einer Glühbehandlung (Zeile 8) auf den höchstmöglichen Wert angehoben werden kann.

Die Ergebnisse für den Übergangswiderstand (Zeilen 3 und 4) entsprechen den üblichen Anforderungen an isolierte Elektrobleche.

Die Angaben beim Gitterschnitt (Zeile 7) bedeuten, daß kein Feld beschädigt ist.

Beispiel 6

- 100 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes wurden mit
 20 Gew.-Teilen Aluminiumfluorid (berechnet als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 5 7 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
 14 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin
 12,5 Gew.-Teilen Copolymerisat von Methylmethacrylat/Acrylnitril in Kugelform (mittlerer Teilchendurchmesser 12 μm)
 11,0 Gew.-Teilen Polyethylenwachs und
 10 115 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser
 gemischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung waren dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz und 2,0 Gew.-Teile eines Alkohols zugesetzt worden.
 15 Diese Formulierung wurde auf die Oberfläche eines Si-legierten Elektro-Stahlbleches einer Nenn-
 dicke von 0,5 mm (Sorte V 700 – 50 A nach DIN 46400 Teil 1) mit Hilfe einer Gummiwalze beidseitig auf-
 getragen. Zur Aushärtung der Beschichtung erfolgte anschließend eine Behandlung der beschichteten
 Bleche bei einer Temperatur von 300°C innerhalb eines Zeitraumes von 20 Sekunden. Die Trocken-
 schichtstärke betrug je nach Aufbringungsweise im Mittel 0,8 bis 4 μm .
 20 Die Schweißbarkeit der erzeugten Isolierschicht ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle 2.

Beispiel 7

- Es wurden
 25 100 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes
 20 Gew.-Teile Aluminiumfluorid (ber. als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 7 Gew.-Teile Natriumborat (ber. als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
 14 Gew.-Teile Dimethylethanolamin
 11 Gew.-Teile Polyethylenwachs
 30 27 Gew.-Teile eines Schichtsilikates (mittlere Teilchengröße 8 μm) und
 115 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser
 vermischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung waren dem
 Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz und 2,0 Gew.-Teile eines Alkohols zuge-
 35 setzt worden.
 Die Verarbeitung erfolgte unter den Bedingungen des Beispiels 6. Die erhaltenen Ergebnisse sind
 nachfolgend in Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel 8

- 40 100 Gew.-Teile eines modifizierten Polyesterharzes
 20 Gew.-Teile Aluminiumfluorid (ber. als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 7 Gew.-Teile Natriumborat (ber. als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
 14 Gew.-Teile Dimethylethanolamin
 45 11 Gew.-Teile Polyethylenwachs
 27 Gew.-Teile Magnesiumsilikat (Talkum, mittlere Teilchengröße 8 μm) und
 115 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser
 wurden gemischt.
 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung waren dem
 50 Gemisch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz und 2 Gew.-Teile eines Alkohols zugesetzt
 worden.
 Auch in diesem Fall war die Verarbeitung der Behandlungsflüssigkeit in Übereinstimmung mit Beispiel
 6. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

55 Beispiel 9

- 100 Gew.-Teile eines plastifizierten Phenolharzes wurden mit
 20 Gew.-Teilen Aluminiumfluorid (ber. als $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
 7 Gew.-Teilen Natriumborat (berechnet als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
 60 14 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin
 11 Gew.-Teilen Polyethylenwachs
 27 Gew.-Teilen mikronisierte Hohlglaskugeln (mittlerer Teilchendurchmesser 10 μm) und
 115 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser
 gemischt.
 65 Zur Verhinderung der Schaumbildung und zur Verbesserung der Untergrundbenetzung sind dem Ge-

misch 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz und 2,0 Gew.-Teile eines Alkohols zugesetzt worden.

Die Verarbeitung der Behandlungsflüssigkeit war mit Beispiel 6 identisch. Die erhaltenen Ergebnisse befinden sich in der Tabelle 2.

In der folgenden Tabelle 2 ist in Spalte 2 die zulässige Geschwindigkeit angegeben, mit der bei einem Preßdruck des Blechstapels von 250 N • cm² und einer Stromstärke von 90 bis 120 A unter Argonatmosphäre eine einwandfreie, insbesondere porenarme Schweißnaht gezogen werden kann.

Spalte 3 gibt an, um welchen Faktor die porenfreie, gerade Schweißnaht länger ist, ohne die Schweißelektrode zu erneuern oder anzuspitzen, wobei der Wert für das Vergleichsbeispiel gleich 1 gesetzt ist.

Spalte 4 enthält die Angaben über die Größe der mit Ruß bedeckten Fläche an den Schweißrändern. Bei dem Vergleich hat das Beispiel 1 die Zahl 100% erhalten.

Tabelle 2

Beispiel	Schweißgeschwindigkeit mm/min	Elektrodenstabilität	Rußentwicklung %
5	> 1250	20	10
6	> 1250	20	10
7	1250	20	10
8	1250	20	10
im Vergleich mit Beispiel 1	> 1250	1	100

Aus der Tabelle 2 ergibt sich, daß die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Ausgestaltung mit dispergierten Partikeln auf Silikat- und/oder Polymerbasis, insbesondere hinsichtlich der Elektrodenstabilität, von großem Vorteil ist. Sie ist um den Faktor 20 größer als bei Anwendung des Verfahrens ohne derartige Partikel. Das heißt, es kann eine Schweißnaht mit der 20-fachen Länge gezogen werden, bis der gleiche Elektrodenzustand wie beim Verschweißen der Pakete der gemäß Beispiel 1 beschichteten Bleche erreicht ist.

Die Rußentwicklung beträgt dabei lediglich 10% des sonst festgestellten Wertes.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrisch isolierenden Beschichten von Stahlblech durch Aufbringen einer wäßrigen Behandlungsflüssigkeit, die ein wasserverdünnbares Harz sowie - auf 100 Gewichtsteile Harz bezogen - 0,1 bis 80 Gewichtsteile Fluorid eines mehrwertigen Metalles, insbesondere Aluminiumfluorid, enthält, auf das Stahlblech und anschließendes Trocknen der Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß der chrom- bzw. chromatfreien Behandlungsflüssigkeit zusätzlich 0,1 bis 40 Gewichtsteile Borat, insbesondere Natriumborat, bezogen auf 100 Gewichtsteile Harz, zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die - auf 100 Gewichtsteile Harz bezogen - 1 bis 30 Gewichtsteile Metallfluorid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die - auf 100 Gewichtsteile Harz bezogen - 1 bis 10 Gewichtsteile Borat enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die zusätzlich dispergierte Partikel auf Silikat- und/oder Polymerbasis enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die Talkum enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die Vinylgruppen bzw. substituierte Vinylgruppen aufweisendes Polymer enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die ein Copolymerisat von Polyvinylidenchlorid oder Methylmethacrylat mit Acrylnitril enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die die dispergierten Partikel in einer Menge von 3 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30, Gewichtsteilen - auf 100 Gewichtsteile wasserverdünnbares Harz bezogen - enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das

Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die die dispergierten Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von 2 bis 20 µm enthält.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die eine ordnungsgemäße Applikation erlaubende Zusätze, wie Antiabsetzmittel, Viskositätsregulatoren, Entschäumer, Netzmittel und Verlaufsmittel, enthält.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, die das Gleiten beim Stanzvorgang verbessernde Zusätze, wie Wachse auf Basis von Polypropylen, Polyamid oder Silikonöle, enthält.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stahlblech mit einer Behandlungsflüssigkeit in Kontakt bringt, deren Gehalt an Trockensubstanz 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungsflüssigkeit mit dem Stahlblech durch Walzenauftrag in Kontakt bringt und bei 120 bis 350 °C (Objekttemperatur) aufdrocknet.

Claims

1. A method for the electrically insulating coating of steel plate by the application thereto of an aqueous treatment liquid containing a water-dilutable resin and, referred to 100 parts by weight of resin, 0.1 to 80 parts by weight of the fluoride of a multivalent metal, more particularly aluminium fluoride, whereafter the coating is dried, characterized in that 0.1 to 40 parts by weight of borate, more particularly sodium borate, referred to 100 parts by weight of resin, are added to the chromium-free or chromate-free treatment liquid.

2. A process according to claim 1, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing 1 to 30 parts by weight of metal fluoride, referred to 100 parts by weight of resin.

3. A process according to claim 1, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing 1 to 10 parts by weight of borate, referred to 100 parts by weight of resin.

4. A process according to one or more of claims 1 to 3, characterized in that the steel plate is brought into contact with the treatment liquid also containing dispersed particles on a silicate and/or polymer basis.

5. A process according to one or more of claims 1 to 4, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing talc.

6. A process according to one or more of claims 1 to 5, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing polymer having vinyl groups or substituted vinyl groups.

7. A process according to one or more of claims 1 to 6, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing a copolymer of polyvinylidene chloride or methyl methacrylate with acrylonitrile.

8. A process according to one or more of claims 1 to 7, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing the dispersed particles in a quantity of 3 to 80, preferably 5 to 30, parts by weight, referred to 100 parts by weight of water-dilutable resin.

9. A process according to one or more of claims 1 to 8, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing the dispersed particles having a particle size in the range of 2 to 20 µm.

10. A process according to one or more of claims 1 to 9, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing additives, such as antisepting agents, viscosity regulators, antifoaming agents, wetting agents and levelling agents which permit proper application.

11. A process according to one or more of claims 1 to 10, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid containing additives, such as waxes on the basis of polypropylene, polyamide or silicon oils, which improve sliding during the punching process.

12. A process according to one or more of claims 1 to 11, characterized in that the steel plate is brought into contact with a treatment liquid having a 20 to 80% by weight content of drying agent.

13. A process according to claim 1, characterized in that the treatment liquid is brought into contact with the steel plate by roller application and dries at 120 to 350°C (temperature of the article).

Revendications

1. Procédé pour l'enduction isolante électriquement de tôles d'acier par épandage d'un liquide de traitement aqueux, qui contient une résine pouvant être diluée à l'eau ainsi que de 0,1 à 80 parties en poids - rapportées à 100 parties en poids de résine - d'un fluorure d'un métal à plusieurs valences, en particulier du fluorure d'aluminium, sur la tôle d'acier et séchage subséquent de l'enduction, caractérisé en ce qu'on ajoute au liquide de traitement sans chrome ou chromate de 0,1 à 40 parties en poids d'un borate, en particulier de borate de sodium, rapportées à 100 parties en poids de résine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un

liquide de traitement qui contient 1 à 30 parties d'un fluorure de métal - rapportées à 100 parties en poids de résine.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient 1 à 10 parties en poids de borate - rapportées à 100 parties en poids de résine.

4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient additionnellement des particules dispersées à base de polymères et/ou de silicates.

5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient du talc.

6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient un polymère présentant des groupes vinyle ou des groupes vinyle substitués.

7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient un copolymère de polychlorure de vinylidène ou de méthacrylate de méthyle avec de l'acrylonitrile.

8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient les particules dispersées en quantité de 3 à 80, de préférence 5 à 30, parties en poids - rapportées à 100 parties en poids de résine pouvant être diluée à l'eau.

9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient les particules dispersées ayant une dimension de particules dans la fourchette de 2 à 20µm.

10. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient des adhésifs permettant l'application ordonnée, tels que des agents antisédimentation, des régulateurs de viscosité, des agents antimoussants, des agents mouillants, et des produits nivelants.

11. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement qui contient des additifs améliorant le glissement lors de l'opération de découpage, tels que des cires à base de polypropylène, un polyamide, ou d'huiles de silicone.

12. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on amène la tôle d'acier en contact avec un liquide de traitement dont la teneur en substances sèches est de 20 à 80% en poids.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on amène le liquide de traitement en contact avec la tôle d'acier par enduction par léchage et on le sèche à 120 à 350° C (température d'objet).