

(9)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 283 912
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88104151.1

(51) Int. Cl.⁴: **C10M 173/02**, **/** (C10M173/02, 145:00), C10N40:24

(22) Anmeldetag: 16.03.88

(30) Priorität: 20.03.87 DE 3709270

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39(54) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL(71) Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung**
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2(DE)(72) Erfinder: **Schlinsog, Hans-Jürgen**
Ellenbeek 81
D-5603 Wülfrath(DE)
Erfinder: **Bogdan, Wolfgang**
Hermann-Ehlers-Strasse 105
D-5600 Wuppertal 1(DE)(74) Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal**
Bruckner Strasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)(54) **Verfahren zur Umformung von Blechen in Anwesenheit eines Kühl- und Schmiermittels.**

(57)

1 Bei der Umformung von Blechen wurden bisher Kühl- und Schmiermittel verwendet, die vor dem Beschichten der erhaltenen Produkte sorgfältig entfernt werden mußten. Das neue Verfahren soll eine vereinfachte Umformung mit anschließender Beschichtung ermöglichen.

2 Die Umformung von Blechen erfolgt in Anwesenheit eines Kühl- und Schmiermittels, das eine wäßrige Emulsion oder Lösung eines lackfilmbildenden Bindemittels oder Bindemittelgemisches ist. Der dabei auf dem umgeformten Produkte gebildete Film kann unmittelbar anschließend gehärtet oder getrocknet werden.

3 Herstellung von Dosen.

EP 0 283 912 A2

Verfahren zur Umformung von Blechen in Anwesenheit eines Kühl- und Schmiermittels

Beschrieben wird ein Verfahren zur Umformung von Blechen, insbesondere Eisen- und Aluminiumblechen, in Anwesenheit eines Kühl- und Schmiermittels. Bei diesem Verfahren wird als Kühl- und Schmiermittel eine wäßrige Emulsion oder Lösung eines lackfilmbildenden Bindemittels oder Bindemittelgemisches verwendet, wobei der auf dem umgeformten Produkt befindliche Film aus der wäßrigen Emulsion oder Lösung unmittelbar anschließend an den Umformungsvorgang gehärtet oder getrocknet wird. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die nach dem Umformungsprozeß auf der Metalloberfläche verbleibende Kühl- und Schmiermittelemulsion nicht abgewaschen werden muß, sondern beispielsweise durch Erwärmen in der Hitze zu einem Lackfilm ausgehärtet werden kann.

Beim Herstellen von metallischen Formteilen wird bei geringem Umformungsgrad ein Schmiermittel, bei hohem Umformungsgrad ein Kühl- und Schmiermittel eingesetzt, welches die Aufgabe hat, den Verschleiß der Werkzeuge zu minimieren und im Falle einer extremen Umformung wie Tiefziehen und Abstrecken die Umformwärme abzuführen, sowie die Kaltverschweißung zwischen Werkstoff und Werkzeug zu verhindern. Sind die so geformten Teile anschließend für den Gebrauch in einer korrosiven Umgebung bestimmt, so muß die Oberfläche der Formlinge von Schmiermittel befreit und sodann lackiert werden. Je höher die Haftungsbeanspruchung an die Lackierung ist, desto wichtiger ist die Reinigung bzw. Vorbehandlung der Metalloberfläche.

Die wohl intensivste Reinigung der Metalloberfläche ist bei der Herstellung von Dosen für den Getränke- und Lebensmittelbereich erforderlich, insbesondere bei der Herstellung von tiefgezogenen/abgestreckten zweiteiligen Dosen.

Die heutige Technik verläuft beispielsweise so:

Ein Blechband wird vor dem Ausstanzen und Napfziehen mit etwa 1 g/m² Kühl- und Schmiermittelemulsion bzw. Lösung (K + S-Emulsion bzw. Lösung) eingefettet. Beim Abstrecken des Napfes zu einer Dose wird die K + S-Emulsion zwecks Kühlung der Werkzeuge und Dosen im Überschuß eingesetzt (~10 l/min.).

Die K + S tropfnasse Dose wird auf die richtige Höhe geschnitten und in einer Waschmaschine innen und außen wäßrig gereinigt und so schnell wie möglich getrocknet. Die Dose läuft dabei zwischen zwei Durchlaufbändern auf dem Kopf stehend in verschiedene Durchlaufzonen. Darin werden nacheinander mit einem kräftigen Strahl Reinigungsflüssigkeit, Spülflüssigkeit, Passivierungsflüssigkeit und Nachspülflüssigkeit versprüht. Die Weiterverarbeitung erfolgt danach mit Außenlackierung und Innenlackierung durch Walz- oder Spritzauftrag. Es sind Kühl- und Schmiermittelemulsionen auf Basis von Mineralölen sowie Polyglykolen bekannt (DE-PS 29 10 496, EP-A-158 306, DE-OS 34 06 427). Die K + S-Emulsion wird durch Verseifung bei 40°C bis 80°C (EP-A-154 950) entfernt. Die verfahrenstechnische Aufwand des Reinigungsmittels ist extrem hoch. Verbleiben Spuren des Reinigungsmittels auf der Metalloberfläche zurück, so treten Störungen bei den Eigenschaften der später aufgetragenen Lackierungen auf. Bei der Lackierung mit wasserverdünnbaren Lacken können Nadelstiche und Krater auftreten, wenn die Metalloberfläche mit Mineralölen oder Zieh fetten verunreinigt ist.

Aufgabe und Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens sowie eines Mittels, durch die die problematische Reinigungsbehandlung von Metallsubstraten im Anschluß an die Umformungsbehandlung vermieden und eine unmittelbare Beschichtung der erhaltenen umgeformten Produkte ermöglicht wird. Diese Aufgabe wird durch das in den Patentansprüchen beschriebene Verfahren sowie die Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens gelöst, die den Gegenstand der Erfindung bilden.

Überraschenderweise hat sich im Rahmen der Erfindung gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung von Lack-Bindemitteln in Form von wäßrigen Emulsionen und/oder Lösungen als Kühl- bzw. Schmiermittel bei der Umformung der Metallsubstrate, wobei beispielsweise in diesen Bindemitteln Säurefunktionen enthalten sind (z.B. 2 bis 250 mg KOH pro g Festharz). Die Bindemittel können anschließend direkt zu einem Überzug gehärtet werden.

Durch die vorliegende Erfindung wird somit ein Kühl- und Schmiermittelsystem geschaffen, welches nach der Umformarbeit und Schneidarbeit auf der Metalloberfläche verbleiben kann und während des Trocknens entweder allein oder nach Überlackieren mit einem zum Beispiel wasserverdünnbaren Lack gemeinsam zu einem Schutzfilm aushärtet.

Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die für die Blechumformung bestimmte Metalloberfläche ausschließlich mit solchen Reagenzien in Kontakt kommt, die zu einem effektiven Schutzlack ausgehärtet werden können. Die Verseifung der bisher als Kühl- und Schmiermittel verwendeten Öl-Wasser-Emulsion bzw. Polyglykol-Wasser-Emulsion mit anschließender Reinigung und Trocknung entfällt. Die erfindungsgemäße Verfahrensweise wirkt sich besonders günstig auf die Abstreckbehandlung eines Blechsubstrates bei der Herstellung von Dosen aus. Hierbei wird ständig eine neue Metalloberfläche ausgebildet.

die durch den erfindungsgemäßen Einsatz einer Bindemittel-Emulsion bereits im "Statu nascendi" korrosionsbeschützt und mit dem aushärtbaren Überzug versehen wird.

Bei den in den erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen eingesetzten Bindemitteln handelt es sich bevorzugt um solche mit einer Säurezahl bis zu 250, gemessen als mgKOH pro g Bindemittel (Festharz). Die Säurezahl beträgt mindestens 2, so daß sich erfindungsgemäß ein Bereich von 2 bis 250 ergibt. Bevorzugt liegt die Säurezahl bei 2 bis 150 oder 3 bis 100 und besonders bevorzugt bei 5 bis 75.

Für die Behandlung von Dosen, die für Nahrungsmittel oder Getränke bestimmt sind, werden besonders aminneutralisierte Epoxidharz-Phosphorsäureester, Acrylatharze und/oder Polyester mit einer Säurezahl von 2 bis 150 verwendet, gegebenenfalls kombiniert mit Melamin-und/oder Phenolharzen, deren eingebrannte Filme physiologisch unbedenklich und geschmacksneutral sind. Weil die erfindungsgemäße K+S Emulsion gute Korrosionsschutzeigenschaften besitzt, kann dieses System bereits in einem früheren Stadium der Blechbandbehandlung eingesetzt werden als bisher. So kann zum Beispiel im Falle von Weißblech auf die Chrompassivierung und/oder DOS Vorfettung verzichtet werden.

Als Basis-Bindemittel sind beispielsweise Epoxid-, Acrylat-, Polyester-und Alkydharze mit Säurefunktionen geeignet. Die Säurefunktionen wie Carboxylgruppen, Phosphorsäure oder Sulfonsäurereste können in an sich bekannter Weise eingeführt werden. Beispiele für verwendbare Epoxidharz-Phosphorsäureester werden in der DE-OS 27 57 733 beschrieben. Geeignet sind auch mit Phenolharz modifizierte Polyester, wie sie beispielsweise in der DE-OS 26 38 464 und EP-A-62 786 beschrieben werden. Weitere Beispiele für verwendbare Harze sind die in der DE-OS 27 21 822, der DE-OS 27 21 823 und in der EP-A-17 911 beschriebenen Pfropfpolymerisate von Epoxidharzen.

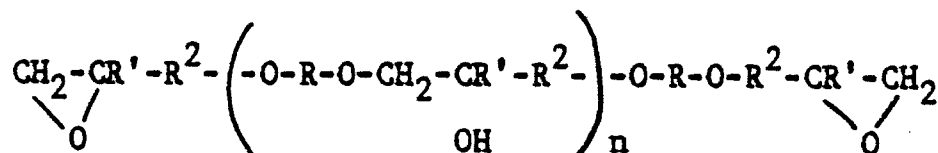
Es können auch Kombinationen verschiedener Bindemittel eingesetzt werden, beispielsweise Kombinationen von Epoxidharz-Acrylsäure-Pfropfpolymerisaten mit Epoxidharz-Phosphorsäureester, wie in EP-A-144 872 und der EP 174 628 beschrieben. Weitere Beispiele sind Pfropfpolymerisate auf Epoxidharz-Phosphorsäureester, wie sie beispielsweise in der EP-A-122 603 oder EP 164 589 beschrieben werden.

Spezielle Beispiele für verwendbare Bindemittel sind im folgenden:

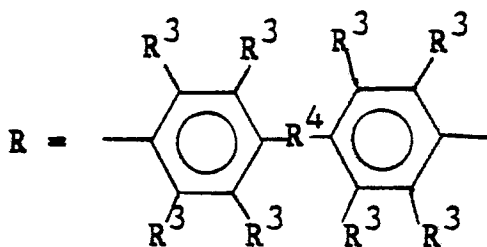
1. Ein fettsäurefreier, saurer Phosphorsäureester mit einer Säurezahl von 10 bis 40, hergestellt aus einem epoxidgruppenhaltigen Polyglycidylether und/oder Polyglycidyl(meth)acrylatharz mit mehr als 1,3 Epoxidgruppen pro Molekül durch Umsetzung mit 0,2 bis 1,0 Mol 70 bis 90%iger Orthophosphorsäure pro Epoxidgruppe bei 110 bis 130°C gegebenenfalls im Druckgefäß in Anwesenheit von etwas Wasser.

Es ist naturgemäß möglich, Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Verbindungen einzusetzen. Dabei ist es bevorzugt, Verbindungen mit einer relativ niedrigen Säurezahl, beispielsweise 15 bis 35, im Gemisch einzusetzen mit Verbindungen mit einer höheren Säurezahl, beispielsweise 35 bis 100. Verbindungen mit sehr niedriger Säurezahl sind unter Umständen in Wasser nicht gut löslich. Durch Vermischen mit Verbindungen mit hoher Säurezahl wird jedoch eine ausreichende Mischbarkeit erzielt. Eine ausreichende Mischbarkeit mit Wasser bei Verbindungen mit niedriger Säurezahl von zum Beispiel 20 bis 40 kann man auch dadurch erzielen, daß man diesen Komponenten eine relativ hohe OH-Zahl, zum Beispiel 100 bis 200 verleiht. Bevorzugt wird ein Gemisch aus 40 bis 80 Gew.-% eines fettsäurefreien, sauren Epoxidharz-Phosphorsäureesters mit einer niedrigen Säurezahl von 10 bis 30 und 20 bis 60 Gew.-% eines phenolharzmodifizierten, carboxylgruppenhaltigen, ölfreien Polyesters mit einer höheren Säurezahl von 35 bis 70.

Unter Polyglycidylether im Rahmen dieser Erfindung werden vorzugsweise Harze der allgemeinen idealisierten Formel



mit



¹⁰ verstanden, wobei

$R' = -C_mH_{2m+1}$ und/oder bevorzugt $-H$.

$R^4 = -SO_2-, -O-, \text{ bevorzugt } -CR^3_2-,$

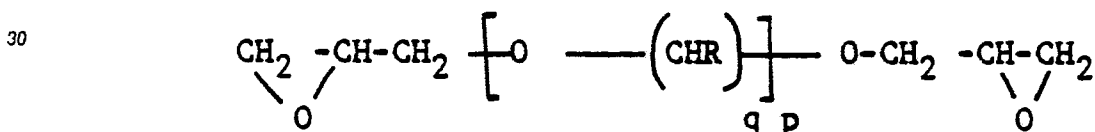
$R^2 = -(CR^1_2)_m-$, bevorzugt $-CH_2-$,

$$R^3 = \text{Halogen oder } R'$$

¹⁵ n = 0 bis 15, bevorzugt 6 bis 13, und

$m = 1$ bis 8, bevorzugt 1 ist.

Beispiele sind Reaktionsprodukte verschiedenen Molekulargewichts aus Dihydroxy-diphenylpropan (Bisphenol A) oder Dihydroxy-diphenylmethan (Disphenol F) und Epichlorhydrin und/oder Methylepichlorhydrin. Produkte mit höheren Molekulargewichten können auch nach anderen Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel durch Umsetzung von niedrigen Polyepoxiden mit Bisphenol A. Diese Polyglycidylether haben ein Epoxy-Äquivalent von 180 bis 5000, besonders von 2000 bis 4000. Sie können teilweise oder vollständig hydriert sein oder in Gemischen mit unterschiedlichem Epoxy-Äquivalent oder mit unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden. Geeignet sind auch Polyglycidylether von phenolischen Novolakhharzen, wodurch die Funktionalität von 2 bis auf etwa 6 Glycidylgruppen pro Molekül gesteigert werden kann. Die Funktionalität der Harze kann auch durch Reaktion mit monofunktionellen (Alkyl)phenolen oder Monocarbonsäuren, bevorzugt α -verzweigte Monocarbonsäuren herabgesetzt werden. Zum Elastifizieren kann ein Teil des beschriebenen Polyglycidylethers durch aliphatische Polyglycidylether der Formel



35 ersetzt werden, wobei R = H oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist und q = 2 bis 6 und p = 3 bis 50 bedeutet. Beispiele sind Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol verschiedenen Molekulargewichtes. Die Epoxidharze können durch Reaktion von längerkettigen Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure mit langkettigen Polyalkoholen wie Hexandiol-1,6, Glycerin, 40 Monoanhydropentaerythrit, Polytetrahydrofurandiol, Polycaprolactondiol, Polycaprolactamdiol oder Polybutadiendiol, sowie NCO-terminisierten Reaktionsprodukten aus Polyalkoholen und Polyisocyanaten oder halbblockierten Diisocyanaten modifiziert sein oder stufenweise hergestellt werden. Es werden etwa 0.5 bis 3 Gew.-% Orthophosphorsäure mit 100 g Epoxidharz umgesetzt. Für die Verdünnbarkeit ist außerdem der Anteil Wasser maßgebend, der für die Addition an die Oxirangruppe und zur Hydrolyse der gebildeten 45 Phosphorsäuredi- und triester dient.

Als epoxidgruppenhaltige Harze können auch Poly(meth)acrylatharze eingesetzt werden, die neben (Meth)acrylsäureestern mit C₁ bis C₁₅-Alkoholresten und/oder gegebenenfalls substituierten Vinylaromaten epoxidgruppenhaltige, ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten. Hierfür geeignet sind Glycidylether der (Meth)acrylsäure sowie der Malein- und/oder Fumarsäure, Glycidylether von ungesättigten Alkoholen wie Vinylalkohol, Allylalkohol und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat. Glycidylverbindungen des (Meth)acrylamids, des Malein- und/oder Fumarsäurediamids oder des Maleinimids. Die Harze werden durch radikalische Lösungspolymerisation bei Temperaturen von 60 bis 160°C hergestellt.

2. Ein fettsäurefreier, saurer Epoxidharz-Carbonsäureester mit einer Säurezahl von 30 bis 50 wird hergestellt durch Umsetzung von einem epoxidgruppenhaltigen Harz mit mehr als 1.3 Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxy-Äquivalent von 180 bis 2500 mit Mono(alkyl)phenolen und/oder überschüssigen mehrkernigen Phenolen und anschließende Reaktion des so erhaltenen epoxidgruppenfreien Reaktionsproduktes mit cyclischen Carbonsäureanhydriden. Das Epoxy-Äquivalent der eingesetzten Verbindung ist

bevorzugt 400 bis 2000.

Diese Basisbindemittel sind nicht mit linearen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren modifiziert. Es handelt sich um Epoxidharze wie sie vorstehend beschrieben wurden und die umgesetzt wurden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren und/oder ihren Anhydriden, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid. Die Umsetzung kann auch mit Hydroxycarbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure oder Hydroxybenzoesäure erfolgen. Besonders geeignet sind solche Harze, deren Estergruppen schwer verseifbar sind.

Ein übliches Verfahren ist die Reaktion der Epoxidgruppen mit Monocarbonsäuren, die schwer verseifbare Ester bilden, oder mit (C₁ bis C₈-Alkyl)-Phenolen. Die Umsetzung erfolgt in der Schmelze oder durch azeotrope Kondensation bei Temperaturen von 100 bis 220°C, bevorzugt 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten basischen Katalysatoren, wie Triphenylphosphin, Tetramethylammoniumchlorid oder geeigneten Metallsalzen, wie Chrom-III-ethylhexanoat-Komplex. Beispiele für Phenole sind substituierte Monophenole, wie tert.-Butylphenol, und Bisphenol A, das im Überschuß eingesetzt die Polymerkette abbricht. Verseifungsstabilere Ester werden durch Reaktion mit Acrylmonocarbonsäure, wie Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure, oder mit linearen α -verzweigten C₂ bis C₂₀-Alkanmonocarbonsäuren, wie Versaticsäure®, hergestellt. Voraussetzung für die erhöhte Verseifungsstabilität des Harzes ist, daß möglichst alle Epoxidgruppen umgesetzt sind. Durch Verknüpfen von zwei Molekülen dieses Vorproduktes mit bevorzugt C₄ bis C₈-Alkandicarbonsäuren wird eine hydrolysestabilere Elastifizierung erreicht.

In einem zweiten Reaktionsschritt werden cyclische Anhydride an die sekundären Hydroxylgruppen bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 160°C unter Bildung eines relativ stabilen sauren Halbesters angelagert. Als cyclische Anhydride werden bevorzugt verwendet Bernsteinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid oder Tricarbonsäureanhydride, deren Carboxylgruppe mit einem linearen oder verzweigten C₂ bis C₂₀-Monoalkohol verestert ist. Harze dieser Art werden in der DE-A-23 54 607 (US-A-3,862,914) oder DE-C-27 47 818 beschrieben. Die Säurezahl der Harze beträgt 25 bis 100. Sie sollte, um eine gute Sterilisationsfestigkeit zu erzielen, möglichst niedrig liegen, bevorzugt unter 40, besonders bevorzugt unter 35.

3. Ein phenolharzmodifizierter carboxylgruppenhaltiger, ölfreier Polyester mit einer Säurezahl von 35 bis 110 und einer OH-Zahl von 15 bis 175, hergestellt aus Polyolen oder hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern mit vorzugsweise 2 bis 6 OH-Gruppen pro Molekül mit höhermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Phenolethern bei 60 bis 160°C.

Um optimale Eigenschaften zu erreichen, müssen die eingesetzten Polyesterharze ein mittleres Molekulargewicht $\overline{M}_n$ von mindestens 1500 aufweisen und jeweils 0.3 bis 3, vorzugsweise 0.8 bis 2 Hydroxyl- und Carboxyläquivalente pro 1000 g Polyester enthalten. Hierbei werden in bekannter Weise aus Polyalkoholen, wie Hexandiol-1.6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, Trimethylolpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit, und Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure, Isophthalsäure, Cyclohexan-1.4-dicarbonsäure, oder Trimellithsäureanhydrid Polyester-Vorprodukte hergestellt, die keine ungesättigten Fettsäuren enthalten. Diese ölfreien Polyester werden bei Abwesenheit von sauren Katalysatoren mit ein oder mehrkernigen Phenolen, besonders Alkylphenolen und mit Aldehyden bei 60 bis 160°C, besonders 100 bis 130°C, umgesetzt. Bevorzugte Phenole sind Monoalkylphenole, wie p-tert.-Butylphenol, p-Cumylphenol, Nonylphenol, Phenylphenol oder Bisphenol A (1.1-Bis-4-hydroxy-phenyl-propan), die in Mengen von 0.5 bis 50 Gew.-% eingebaut werden. Besonders günstige Ergebnisse bezüglich der Resistenzeigenschaften der eingebrannten Filme gegen aggressive Lösemittel werden bei teilweisem oder vollständigem Ersatz der genannten Phenole durch Phenolcarbonsäuren erzielt. Hierzu geeignet sind zum Beispiel 4.4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure, Glykolsäurederivate von Diphenolen, wie das 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(carbethoxyphenyl)-propan, oder Salicylsäure. Als Aldehyd wird, wie in der Phenolharzchemie üblich, vorzugsweise Formaldehyd in einer Menge von 0.5 bis 3 Mol pro Mol phenolischer Hydroxylgruppe zugesetzt. Nach einem anderen Verfahren können solche Kondensationsprodukte dadurch hergestellt werden, daß man ein isoliert hergestelltes Resol aus ein-und/oder mehrkernigen Phenolen mit carboxylgruppenhaltigen Polyestern bei 80 bis 240°C umsetzt, die ein mittleres Molekulargewicht $\overline{M}_n$ von 300 bis 1500 und eine Säurezahl von 50 bis 150 mg KOH/g Festharz aufweisen. Der phenolharzmodifizierte Polyester enthält bevorzugt eine Säurezahl von 30 bis 110, besonders bevorzugt von 40 bis 90.

4. Als nicht vergilbende Harze können carboxylgruppenhaltige Acrylatharze verwendet werden mit einer Säurezahl von 20 bis 120 und einer Hydroxylzahl von 0 bis 200. Bei Einsatz eines Harzes mit niedriger Säurezahl ist eine hohe Hydroxylzahl anzuwenden und umgekehrt. So kann beispielsweise mit einer Säurezahl von 25 und einer Hydroxylzahl von 150 ein lösliches Produkt hergestellt werden. Solche Harze

werden nach dem Stand der Technik vorzugsweise durch radikalische Lösungspolymerisation bei Temperaturen von 60 bis 160°C aus α,β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und deren Estern mit linearen oder verzweigten aliphatischen und cycloaliphatischen Mono- und Polyalkoholen hergestellt, wobei die Polyalkohole nur mit einer Hydroxylgruppe verestert sind und die restlichen Hydroxylgruppen als potentielle Vernetzungsstellen erhalten bleiben. Als carboxylgruppenhaltige Monomere dienen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure(anhydrid) oder Fumarsäure, bzw. Maleinsäure- oder Fumarsäure-Monoester. Zu den (Meth)acrylsäureestern und/oder Maleinsäure- und/oder Fumarsäuredialkylestern zählen beispielsweise n-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, Cyclohexylacrylat, Benzylacrylat und/oder auch entsprechende Crotonsäureester. Es können auch ungesättigte Ether wie Ethoxyethylmethacrylat oder Tetrahydrofurylacrylat eingesetzt werden. Zu den einpolymerisierbaren Monomeren gehören auch Vinylester von α -verzweigten C₂ bis C₂₀-Alkancarbonsäuren, wie der Vinylester der Versätsäure®. Zu den Monomeren mit Hydroxylgruppen gehören Allylalkohol, Monovinylether von Polyolen, wie Monovinylether des Ethylenglykols und Butandiol, sowie hydroxylgruppenhaltige Allylether oder -ester, wie 2,3-Dihydroxyallylether, Trimethylolpropanmonoallylether oder 2,3-Dihydroxypropansäure-allylester. Besonders geeignet sind (Meth)acrylsäure-hydroxyalkylester, wie β -Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, Polypropylenglykolmonoacrylat oder auch Fumarsäure-dihydroxyalkylester.

Entsprechende Monomeren können auch über (Meth)acrylamide hergestellt werden, wie Hydroxyethylacrylamid oder 2-Hydroxypropylmethacrylamid. Besonders elastische Eigenschaften werden beim Einsatz eines Reaktionsproduktes von Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit ϵ -Caprolacton erhalten.

Die Bindemittel werden mit den Neutralisationsmitteln einzeln oder im Gemisch neutralisiert und gegebenenfalls in Gegenwart von Lösemitteln mit entionisiertem oder destilliertem Wasser verdünnt. Als Neutralisationsmittel dienen beispielsweise leicht flüchtige Amine, wie Ammoniak, niedere primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylamine, die beim Einbrennen leicht aus dem Film herausgehen. Es können jedoch auch schwerflüchtige Amine und/oder Aminoalkohole eingesetzt werden, wenn sie die Fähigkeit haben, durch geeignete Substituenten, wie Hydroxylgruppen, in den Filmverband fest einzureagieren. Beispiele für Amine sind Diethylamin, Triethylamin, n-Butylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Aminoethanol, Diisopropanolamin, 2-Dimethylamino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Methyl-diethanolamin, Triethanolamin. Der pH-Wert der K+S-Emulsionen liegt bevorzugt zwischen 7,0 und 9,0.

In Systemen, die für die Beschichtung von Metallgegenständen, wie Dosen, verwendet werden, die für die Aufnahme von Nahrungsmitteln vorgesehen sind, werden Amine verwendet, die den gesundheitlichen Vorschriften, wie zum Beispiel der FDA der USA und der BGA der Bundesrepublik Deutschland entsprechen; ein Beispiel hierfür ist Dimethylaminomethylpropanol (DMAMP).

In die Bindemittel für die K+S-Emulsionen können Aldehyd-Kondensationsharze chemisch eingebaut und/oder vor bzw. nach der Emulsionsherstellung zugemischt werden. Wird die K+S-Emulsion nach der Umformung noch einmal überlackiert, so ist es oft praktisch, die K+S-Emulsion ohne Vernetzungsmittel zu verwenden und anschließend einen Lack mit Vernetzungsmittel darüber aufzutragen.

Als thermische Vernetzungsmittel für die säurefunktionellen Bindemittel können beispielsweise ein oder mehrere Aldehyd-Kondensationsharze dienen. Sie werden den Basisbindemitteln in einer Menge von beispielsweise 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Basisbindemittel, zugesetzt. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Stammbindemittel zu Vernetzungsmittel bei etwa 80:20. Unter Aldehyd-Kondensationsharzen als thermische Vernetzungsmittel werden verstanden: Amin- und Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharze, wie sie dem Stande der Technik entsprechen, aber auch Copolymerisate, die über eingebaute reaktive Monomere reagieren können. Diese Vernetzungsmittel sind im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Bindemitteln dispergierbar. Zum Verbessern der Löslichkeit können sie gegebenenfalls eine Säurezahl bis zu etwa 80 mg KOH pro g Festharz enthalten.

Amin-Formaldehyd-Kondensationsharze entstehen durch Reaktion von Aldehyden mit Harnstoff, N-Alkyl-Harnstoff, Dicyandiamid, verschiedenen Triazinen, wie Melamin, Benzoguanamin und Acetoguanamin oder ihren Mischungen. Aldehyde können dabei monofunktionell, aber auch polyfunktionell sein. Beispiele hierfür sind Formaldehyd und seine Polymerisationsprodukte, wie Paraformaldehyd, Polyoxymethylen, Trioxan, oder aliphatische und cyclische Aldehyde, wie Glyoxal, Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Butyraldehyd und Furfural. Je nach Reaktionsbedingungen und Methylolierungsgrad werden Harze mit verschiedenen Molekulargewichten und unterschiedlicher Reaktivität erhalten. Die Kondensation mit Formaldehyd, Furfural, Paraformaldehyd, Polyoxymethylen oder Trioxan wird im allgemeinen unter Zusatz von schwachen Säuren oder Basen als Katalysator ausgeführt. Starke Säuren werden verwendet bei Kondensa-

tion mit Acrolein, Glyoxal, Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Butyraldehyd. Hierbei wird das primäre Reaktionsprodukt neutralisiert, dann Aldehyd zugesetzt und unter Zusatz von schwachen Säuren oder Basen weiter reagiert. Der bevorzugte Aldehyd ist Formaldehyd. Die Alkohol-, bevorzugt Methylolgruppen, der Aldehyd-Kondensationsprodukte werden teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert. Es werden solche Amin-Formaldehydharze bevorzugt, deren Hauptmen e an Methylolgruppen mit Monoalkoholen oder deren Gemischen umgesetzt ist. Besonders bevorzugt werden Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Heptanol, Benzylalkohol und andere aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, oder Monoether von Ethylenglykolen wie Ethoxyethanol oder Butoxyethanol. Sollen Alkohole mit mehr als 4 C-Atomen eingebaut werden, so wird die Methylolgruppe erst mit einem niedrigeren Alkohol verethert und anschließend der höhere Alkohol durch Umetherung eingeführt. Die bevorzugten Alkohole sind niedere aliphatische Monoalkohole, wie Methanol und/oder Butanol. Besonders bevorzugt werden Melaminharze, die mit 3 bis 6 Molen Formaldehyd umgesetzt und anschliessend vollständig mit Methanol verethert sind. Die Harze werden nach dem Stand der Technik hergestellt und von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Bei Veretherung mit Hydroxycarbonsäuren wie Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure oder Dimethylolpropionsäure entstehen carboxylgruppenhaltige, bei Verwendung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Allylalkohol ungesättigte Melaminharztypen.

Die bevorzugten Phenolharze sind Reaktionsprodukte von Phenol oder substituierten Phenolen mit verschiedenen Aldehyden im molaren Überschuß in Gegenwart alkalischer Katalysatoren (Resol-Typ). Beispiele für phenolische Verbindungen sind Phenol, Kresol, Xylenol, Resorcin und substituierte Phenole wie p-tert.-Butylphenol, p-tert.-Amyl phenol, p-Phenyl-phenol, Isothymol, Cardanol oder auch mehrkernige Phenole wie Dihydroxy-diphenyl-propan (Bisphenol A) oder Dihydroxy-diphenylmethan (Bisphenol F). Als Ausgangsmaterial dienen auch phenolische Novolakharze, die gegebenenfalls mit Monocarbonsäuren, bevorzugt α -verzweigten Monocarbonsäuren, Monophenolen, die besonders mit C_2 bis C_{12} -Alkylgruppen substituiert sind oder auch Monoepoxiden wie α -Monoepoxidalkane, Monoglyceridether oder Monoglyceridester, defunktionalisiert werden. Als Aldehyde finden Verwendung Formaldehyd und seine Polymerisationsprodukte wie Paraformaldehyd, Trioxymethylen, Polyformaldehyd oder auch Hexamethylentetramin. Gut geeignet sind Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd, sowie Butyraldehyd oder Furfural. Die Methylolgruppen werden teilweise oder bevorzugt vollständig verethert mit Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol. Bevorzugt werden Harze, die pro phenolischer OH-Gruppe mit überschüssigem Formaldehyd, d.h. etwa 1.1 bis 2.5 Mol Formaldehyd in alkalischem Medium umgesetzt werden. Harze auf Basis Bisphenol A, die mit etwa vier Formaldehyd-Molekülen umgesetzt und vollständig mit Butanol verethert sind, werden besonders bevorzugt. Es können sowohl wasserunlösliche, wie auch carboxylgruppenhaltige Phenolharze verschiedenen Molekulargewichtes verwendet werden. Hierfür geeignete Phenolcarbonsäuren sind beispielsweise 4.4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure, Glykolsäurederivate von Bisphenolen, wie das 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(carbethoxyphenyl)-propan, oder Salicylsäure. Gegebenenfalls können auch sehr niedrigmolekulare, gegebenenfalls ungesättigte, Methylolphenolether eingesetzt werden wie Trimethylol-phenolallylether (Methylonharze ®).

Reaktive Mischpolymere, die mit Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen der Bindemittel vernetzen können, werden durch Copolymerisation von N-Methylolethern der (Meth)acrylamide oder Methacrylamidoglykolat-methylester hergestellt. Neben diesen reaktiven Monomeren werden noch (Meth)acrylsäure ester, Hydroxyalkyl(meth)acrylate oder gegebenenfalls substituierte Vinylaromaten mit einpolymerisiert. Der Einbau von N-Methylolethern kann auch durch polymeranaloge Umsetzung von einpolymerisiertem (Meth)acrylamid mit Formaldehyd und Monoalkoholen erfolgen. Die Harze werden im allgemeinen durch Lösungspolymerisation bei einem Festkörper von 60 bis 90 Gew.-% unter Zusatz von radikalischen Initiatoren hergestellt.

Im Rahmen der Erfindung hat es sich überraschenderweise gezeigt, daß wäßrige Emulsionen wasserverdünnter Bindemittel die Funktion von Schmier- und Kühlmittlemulsionen bei Umformungsverarbeitungen von Metallsubstraten, wie Blechen, übernehmen können. Man verwendet wäßrige Emulsionen, die im mit Aminen neutralisierten Zustand nicht klebrig sind und daher die Schmiermittelfunktion und Kühlmittelfunktion übernehmen können. Es hat sich gezeigt, daß diese Funktions insbesondere bei den vorstehend definierten Säurezahlen erzielt wird. Ohne eine bindende Aussage machen zu wollen, kann vermutet werden, daß der Teil der Emulsionen, der zwischen Werkzeug und Werkstoff gerät, einen hydrodynamischen Schmierfilm erzeugt, der die sogenannte Kaltverschweißung verhindert.

Die Bindemittlemulsionen können übliche Zusätze, beispielsweise ionische oder nicht-ionische Emulgatoren, Entschäumer, Verlaufsadditive, Wachse, Gleitmittel und weitere übliche flüssige Additive enthalten.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen weisen Festkörperkonzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% auf. Diese Konzentrationen können je nach Anwendungszweck variieren. Beim Auftrag auf das Metallsubstrat, beispielsweise das Blech, vor der Umformungsbehandlung liegen vorzugsweise Festkörperkonzentrationen von

0.2 bis 20 Gew.-% vor. Während der Schneid-, Preß- oder Tiefziehvorgänge, beispielsweise in der Napf-
 presse oder der Abstreckpresse können beispielsweise Konzentrationen von 5 bis 20 Gew.-% bevorzugt
 sein. Die Festkörperkonzentration in den Emulsionen richtet sich dabei auch nach dem gewünschten im An-
 schluß an den Umformungsvorgang durch Härten erhaltenen Überzug. Ein derartiger Überzug kann
 5 beispielsweise als Grundierung oder als endgültiger Decküberzug dienen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auf sämtliche Metallsubstrate anwenden, die einer Umfor-
 mungsbehandlung unterworfen werden, bei der Metalloberflächen freigesetzt werden, wie Pressen, Tiefzie-
 hen, Abstrecken, Schneiden und/oder Stanzen. Es läßt sich besonders günstig auf die Behandlung von
 Metallblechen anwenden. Geeignet ist jede Art von Metallblech, beispielsweise Stahlblech, verzinn-
 10 te Bleche, verzinkte Bleche, Schwarzblech oder Aluminiumblech.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von zweiteiligen Dosen, wobei
 der Dosenkörper durch Napfziehen und Abstreckbehandlung hergestellt wird und der Dosendeckel aus
 Tafelblechen gestanzt wird. Besonders günstig läßt sich das Verfahren dabei auch auf die Herstellung
 solcher Dosendeckel anwenden, bei denen Ausgußöffnungen nach dem Siegelaschenprinzip hergestellt
 15 werden sollen. In diesem Falle dienen die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen als Schmier- bzw.
 Lackiermittel der Schnittflächen.

Bei der Herstellung von Dosen, die für die Aufnahme von Nahrungsmitteln und Getränken, wie
 beispielsweise Bier, dienen sollen, werden solche Bindemittel, Vernetzungsmittel und Amine eingesetzt, die
 den Gesundheitsvorschriften der einzelnen Länder (z.B. FDA und BGA) entsprechen. Von besonderem
 20 Interesse ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dosen aus Aluminium für die Aufnahme
 von Nahrungsmitteln und Getränken. Der dabei erhaltene Überzug kann als Endlackierung dienen.

Bei kritischen Füllgütern, insbesondere für den Einsatz in Stahldosen, kann eine innenseitige Nachlac-
 kierung bzw. Überlackierung erforderlich sein. Es kann dabei mit den gleichen Bindemittelsystemen
 überlackiert werden. Der Lack sollte jedoch ein Vernetzungsmittel enthalten, um die notwendige
 25 Beständigkeit gegen die Füllgüter zu erreichen. Das Vernetzungsmittel kann unter Umständen auch mit
 dem K + S-Überzug reagieren, falls dieser ursprünglich kein Vernetzungsmittel enthielt.

BEISPIEL 1 (fremdvernetzendes K + S-System)

30

Epoxidharz-phosphorsäureester:

914 g Polyglycidylether auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 2250 werden
 unter Erwärmen auf 125°C in 440 g Butoxyethanol gelöst. 19.2 g 85%ige Orthophosphorsäure werden mit
 35 100 g Butoxyethanol verdünnt und innerhalb von 30 Minuten unter kräftigem Rühren bei 125°C zugegeben.
 Diese Temperatur wird 2 Stunden bis zur vollständigen Umsetzung der Orthophosphorsäure gehalten und
 dann auf 115°C abgekühlt. In das druckfest verschlossene System werden vorsichtig 10 g Wasser
 unterhalb der Oberfläche zugegeben, wobei der Druck vorübergehend leicht ansteigt. Anschließend wird
 zum Vervollständigen der Hydrolyse 2 Stunden bei 115°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird mit
 40 Butoxyethanol auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% verdünnt.
 Säuregehalt: ca. 20 (mg KOH pro g Festharz).

Die Kühl-, Schmier- und Lackieremulsion wird hergestellt durch Mischen von:

21.3 % Epoxidharz-Phosphorsäureester 60%

3.7 % Carboxyfunktionelles Melaminharz vom HMM-Typ (Hexamethoxymethylmelamin) mit einer Säurezahl
 45 von etwa 30 (mg KOH pro g Festharz)

0.9 % Dimethylaminomethylpropanol (80% in Wasser)

0.1 % Polysiloxan als Verlaufsmittel

und Rühren mit Dissolver für 30 Minuten bei 60°C. Das konzentrierte Material wird mit 74% vollentsalztem
 Wasser nach gutem Rühren vorsichtig verdünnt und filtriert.

50 Die Emulsion hat einen Festkörpergehalt von 15 Gew.-% und einen pH-Wert von 9.0.

Für das Napfziehen wird die 15%ige Emulsion eingesetzt, für das Abstreckziehen wird auf ein
 Festkörper von 4.5 Gew.-% mit vollentsalztem Wasser verdünnt. Die so mit kommerziell erhältlichen
 Werkzeugen und dem erfindungsgemäßen Kühl- und Schmiermittel hergestellte Dose wird 2 Minuten auf
 dem Kopf stehend von überschüssigem K + S befreit und sodann 3 Minuten bei 220°C eingebrannt.

55 Die Dosenoberfläche hat einen störungsfreien, optisch einwandfreien, glatten Lackfilm mit einer Troc-
 kenfilmdicke von 1,8 g/m².

Um das Lackgewicht an der Innenseite der Dose zu erhöhen, kann mit der K + S-Emulsion konventionell nachgespritzt werden. Hierzu werden dem Bindemittelgemisch 10% Butoxyethanol, 1.1% silikonmodifiziertes Netzmittel anstelle des Verlaufsmittels zugegeben und mit vollentsalztem Wasser auf 33% Festkörper verdünnt.

5

BEISPIEL 2 (selbstvernetzendes K + S-System)

Die Kühl-, Schmier-und Lackieremulsion wird hergestellt durch Mischen von:

10 29.5 % Polyester, modifiziert mit Phenolharz (Säurezahl 70 bis 90 mg KOH, Festkörper 80% in Butoxyethanol)

1.0 % Dimethylaminomethylpropanol (80% in Wasser)

1.6 % silikonmodifiziertes Netzmittel

unter Rühren mit Dissolver für 5 Minuten bei 30°C. Danach werden langsam unter kräftigem Rühren 68.1%

15 vollentsalztes Wasser zugegeben und filtriert.

Die K + S-Emulsion hat einen Festkörpergehalt von 15 Gew.-% und einen pH-Wert von 9.8.

- Es wird dann analog BEISPIEL 1 weiterverfahren.

20 BEISPIEL 3 (fremd-und selbstvernetzendes K + S-System)

Durch Mischung der K + S-Emulsionen der Beispiele 1 und 2 im Verhältnis 1:5 wird eine K + S-Emulsion erhalten mit gleichem Ergebnis.

25

BEISPIEL 4

Zwecks Erhöhung der Trockenfilmstärke auf der fertigen Dose kann die K + S-Emulsion aus Beispiel 3 bei 25°C, 80 Volt und 5 Sekunden in einem Tauchvorgang elektrophoretisch auf das Blech abgeschieden und die Beispiel 1 verfahrenstechnisch weiterverarbeitet werden. Dadurch wird hauptsächlich das Lackgewicht in den nicht tiefgezogenen Sektoren der Dose erhöht, also im Bodenbereich.

30

Ansprüche

35

1. Verfahren zur Umformung von Blechen durch Abstrecken in Anwesenheit eines Kühl-und Schmiermittels, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kühl-und Schmiermittel eine wäßrige Emulsion oder wäßrige Lösung eines lackfilmbildenden Bindemittels oder Bindemittelgemisches verwendet wird und der auf dem abgestreckten Produkt befindliche Film aus der wäßrigen Emulsion oder wäßrigen Lösung unmittelbar anschließend an den Umformungs-und gegebenenfalls Schneidvorgang gehärtet oder getrocknet wird.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Emulsion oder wäßrige Lösung eines Bindemittels mit Säurefunktionen und einer Säurezahl von 5 bis 250 mg KOH, insbesondere 5 bis 30 mg KOH, wobei die Säurefunktionen durch Ammoniak, Amine und/oder Aminoalkohole neutralisiert sind, verwendet wird.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Emulsion eines Emulsionspolymersats verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Emulsion oder wäßrige Lösung eines hitzehärtbaren Bindemittels verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Emulsion oder wäßrige Lösung eines lackfilmbildenden Bindemittels eine wäßrige Emulsion eines Epoxidharzes, eines Acrylatharzes, eines mit Phenolharz modifizierten Polyesters, eines Propfpolymerisats von Epoxidharz und ungesättigten Carbonsäuren, einer Kombination eines Epoxid-Acrylharzes und eines Epoxidharz-Phosphorsäureester oder einer Kombination von Propfpolymerisaten auf Epoxid-Phosphorsäureester verwendet wird.

50

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Emulsion eines hitzehärtbaren Bindemittels verwendet wird, die ein Melaminharz, Harnstoffharz oder Phenolharz als Vernetzer enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umformung durch Abstrecken zur Herstellung von Metalldosen erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umformung an Eisen-, verzinnnten Eisen-oder Aluminiumblechen vorgenommen wird.

5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kühl- und Schmiermittel eine wäßrige Emulsion oder Lösung eines lackfilmbildenden Bindemittels oder Bindemittelgemisches verwendet wird, das kein Vernetzungsmittel enthält und der auf dem umgeformten Produkt befindliche Film aus der wäßrigen Emulsion oder Lösung vor oder nach dem Härten oder Trocknen mit einem Vernetzungsmittel enthaltenden lackfilmbildenden Bindemittel überzogen wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55