

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 667 403 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95101331.7**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **C25D 7/06, C22F 1/08,  
C25D 5/34, C25D 3/30,  
C23C 2/08, C23C 2/40**

22 Anmeldetag: **01.02.95**

30 Priorität: **15.02.94 DE 4404699**

71 Anmelder: **KM-kabelmetal Aktiengesellschaft  
Klosterstr. 29  
D-49074 Osnabrück (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.08.95 Patentblatt 95/33**

72 Erfinder: **Biederer, Hans Hermann  
Redekerstrasse 8  
D-49088 Osnabrück (DE)  
Erfinder: **Hoveling, Stefan  
An der Wihokirche 6c  
D-49078 Osnabrück (DE)****

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI MC NL  
PT SE**

54 **Verfahren zur Herstellung von verzintten Bändern oder Blechen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung.**

57 Für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle, insbesondere im Baubereich, besteht der Wunsch nach dekorativen mattsilberfarbigen Oberflächen, die von einer Bewitterung oder einer Behandlung mit chemischen Lösungen unabhängig sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer verzintten Oberfläche, vorzugsweise auf gewalzten Kupfer- oder Kupferlegierungsbändern, sieht zunächst eine mechanische Behandlung mittels einer texturierten Arbeitswalze vor, mit der auf einer Bandoberfläche eine Textur mit einer mittleren Rauhtiefe im Bereich von 3 bis 12 µm eingestellt wird. Die texturierte Bandoberfläche wird dann in einem weiteren Verfahrensschritt kontinuierlich mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung beschichtet.

Zur Erreichung des angestrebten optischen Erscheinungsbildes der Bandoberfläche ist es wesentlich, daß das Verhältnis von mittlerer Rauhtiefe zu Dicke der Zinnschicht größer als 1,2, vorzugsweise größer als 2 ist.

**EP 0 667 403 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von verzinntem bandförmigem Halbzeug im Baubereich, insbesondere für die Dachabdeckung oder Fassadenbekleidung.

5 Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bildet sich auf der Oberfläche von metallblankem Kupfer eine festhaftende und beständige Deckschicht, die sich infolge der Reaktion des Kupfers mit Feuchtigkeit und/oder Luftsauerstoff teilweise erst mit großer Zeitverzögerung zu einer gleichmäßigen Braunfärbung weiter entwickelt.

10 Für die unterschiedlichen Anwendungsfälle, insbesondere im Baubereich, besteht jedoch vielfach der Wunsch nach dekorativen mattsilberfarbigen Oberflächen, die von einer Bewitterung oder einer Behandlung mit chemischen Lösungen unabhängig sind. Ferner soll sich das Aussehen der Oberfläche weder durch Handhabung bei der Montage noch durch Bewitterung wesentlich verändern.

15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem das optische Erscheinungsbild der Oberflächen von bandförmigem Halbzeug aus Kupfer oder einer Kupferlegierung verbessert werden kann. Ferner soll die relativ große Empfindlichkeit der Oberflächen gegen mechanische und chemische Beeinträchtigungen verringert werden.

20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das bandförmige Kupferhalbzeug zunächst mittels einer texturierten Arbeitswalze zur Einstellung einer im Bereich von 3 bis 12  $\mu\text{m}$  liegenden mittleren Rauhtiefe gewalzt und dann kontinuierlich mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung beschichtet wird und wobei das Verhältnis von mittlerer Rauhtiefe zu Dicke der Zinnschicht größer als 1,2, vorzugsweise größer als 2 ist.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind durch die Merkmale der Unteransprüche 2 bis 5 gekennzeichnet. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet für das oberflächenveredelte bandförmige Halbzeug ist in Anspruch 6 angegeben.

25 Mit Hilfe der Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es in überraschend einfacher Weise ein oberflächenveredeltes bandförmiges Halbzeug aus Kupfermaterial zu erzeugen, das zumindest auf der strukturierten Bandoberfläche ein mattes silberfarbiges Aussehen aufweist.

Anhand einiger Ausführungsbeispiele wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert.

30 Die Oberfläche eines kaltgewalzten und gegebenenfalls entfetteten Bands aus SF-Cu mit einer Dicke von 0,72 mm und einer Breite von 670 mm wurde in einem Duogerüst einseitig mit einer texturierten Arbeitswalze aufgerauht. Die im wesentlichen regelmäßig texturierte Oberfläche des Kupferbands wies nach der Walzbehandlung eine mittlere Rauhtiefe von etwa 5  $\mu\text{m}$  auf. Das Kupferband wurde dann mit einer galvanisch aufgetragenen Reinzinnschicht von 1,2  $\mu\text{m}$  Dicke beschichtet.

35 Die Beschaffenheit der auf die texturierte Bandoberfläche aufgetragenen relativ dünnen Reinzinnschicht ist sehr gleichmäßig mattglänzend, unempfindlich in der Handhabung und erweist sich auch optisch als ausreichend deckend. Die ebenfalls beschichtete nichttexturierte Bandrückseite weist dagegen ein hohes Lichtreflexionsvermögen auf. Bei der Handhabung verbleiben auffällige Fingerspuren und daraus resultierende ungleichmäßige Verfärbungen der Oberfläche. Auf der Bandrückseite stören diese Nachteile jedoch nicht.

40 Eine metallographische Untersuchung der Mikrostruktur der Zinnschicht zeigte eine gleichmäßige Verteilung der Zinnteilchen auf dem texturierten Trägerwerkstoff.

45 In Abwandlung des Ausführungsbeispiels wurden vier weitere Walzmaterialproben mit auf unterschiedlichem Wege texturierten Arbeitswalzen einseitig aufgerauht. Es standen sowohl Arbeitswalzen zur Verfügung, deren Oberfläche durch Laser- oder Elektronenstrahlbehandlung texturiert waren als auch solche, deren Rauheitsstruktur durch das Funkenerodiervfahren erzeugt wurde. Die Beschichtung mit Reinzinn erfolgte jeweils auf galvanischem Wege.

Die Meßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die mittlere Rauhtiefe (Mittenrauhwert  $R_a$ ) wurde sowohl in Walzrichtung (L) als auch quer zur Walzrichtung (Q) gemessen.

50

55

5

10

15

Probe	Prüfrichtung	Rauhtiefe ( $\mu\text{m}$ )	Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )
1	L	3,2	2,0
	Q	4,2	
2	L	5,0	2,5
	Q	5,4	
3	L	11,5	4,0
	Q	11,7	
1	L	7,0	2,0
	Q	7,5	

### Patentansprüche

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:
  - Das bandförmige Kupferhalbzeug wird mittels einer texturierten Arbeitswalze zur Einstellung einer im Bereich von 3 bis 12  $\mu\text{m}$  liegenden mittleren Rauhtiefe gewalzt.
  - Kontinuierliche Beschichtung des bandförmigen Kupferhalbzeugs mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von mittlerer Rauhtiefe zu Dicke der Zinnschicht größer als 1,2, vorzugsweise größer als 2 ist.
2. Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mechanische Oberflächenbehandlung mindestens einer Bandseite mittels einer durch Laser- oder Elektronenstrahlbehandlung texturierten Walze durchgeführt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung galvanisch erfolgt.
4. Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Zinn oder eine Zinnbasislegierung auf schmelzflüssigem Wege aufgebracht wird.
5. Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicke der Zinnschicht etwa 1 bis 8  $\mu\text{m}$  beträgt.
6. Verwendung eines gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten bandförmigen Halbzeugs als Material für die Dachabdeckung oder Fassadenbekleidung.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 95101331.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 118, Nr. 26, 28. Juni 1993, Columbus, Ohio, USA NAKAJIMA T. et al.: "Manufacture of zinc-containing copper alloy materials having tin coatings" Seite 312, Nr. 259 468d; & JP-A-04 314 875 --	1, 4	C 25 D 7/06 C 22 F 1/08 C 25 D 5/34 C 25 D 3/30 C 23 C 2/08 C 23 C 2/40
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 117, Nr. 14, 05. Oktober 1992, Columbus, Ohio, USA ITO H. "Manufacture of lead-clad copper sheets" Seite 316, Nr. 135 951r; & JP-A-04 089 184 --	1, 3, 6	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 114, Nr. 8, 25. Februar 1991, Columbus, Ohio, USA ASANO K. et al. "Tin or solder plated copper or its alloy resistant to thermal peeling" Seite 603, Nr. 71 150g; & JP-A-02 145 792 --	1, 4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.6) C 22 F C 23 C C 25 D E 04 D
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 112, Nr. 4, 22. Januar 1990, Columbus, Ohio, USA MASUDA T. et al.: "Manufacturing of copper or its alloy article by electroplating with tin or its alloy and reflowing" Seite 429, Nr. 27 251a; & JP-A-01 159 397 --	1, 3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 15-05-1995	Prüfer LUX
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 110, Nr. 26, 26. Juni 1989, Columbus, Ohio, USA SO H. et al. "Manufacture of copper alloys with excellent adhesion of tin or tin alloy coating layer at high temperatures" Seite 268, Nr. 235 931h & JP-A-63 262 448 --	1, 4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 26, 29. Dezember 1986, Columbus, Ohio, USA ARAKIDA Y. et al.: "Manufacture of copper-tin alloy materials by electroplating" Seite 270, Nr. 231 139e; & JP-A-61 147 861 --	1, 3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 22, 30. Mai 1983, Columbus, Ohio, USA TAMAGAWA KIKAI K.K.: "Copper and copper alloy for electroplating use" Seite 535, Nr. 188 066b; & JP-A-57 203 792 --	1, 3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 10, 06. September 1982, Columbus, Ohio, USA FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.: Electrodeposition of copper-tin composite" Seite 629, Nr. 81 784m; & JP-A-82 067 186 ----	1, 3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 15-05-1995	Prüfer LUX
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			