



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.03.2007 Patentblatt 2007/13

(51) Int Cl.:
C23C 22/76 (2006.01) **C23C 22/00** (2006.01)
B05D 7/16 (2006.01) **B05D 7/14** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06016796.2**

(22) Anmeldetag: **11.08.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(72) Erfinder: **Florian, Theodor, Dr.**
56567 Neuwied (DE)

(74) Vertreter: **Gehrsitz, Stefan et al**
Charrier Rapp & Liebau
Patentanwälte
Postfach 31 02 60
86063 Augsburg (DE)

(30) Priorität: **21.09.2005 DE 102005045034**

(71) Anmelder: **Rasselstein GmbH**
56626 Andernach (DE)

(54) **Verfahren zur Passivierung der Oberflächen von beschichteten Metallbändern und Vorrichtung für das Aufbringen der Passivschicht auf ein metallisch beschichtetes Stahlband**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung der Oberfläche von mit einer Beschichtung überzogenen Metallbändern, insbesondere von verzinnnten Stahlbändern (S), welche mit einer Bandgeschwindigkeit (v) durch eine Beschichtungsanlage bewegt werden. Um eine effiziente Passivierung der Metallbandoberfläche auch bei hohen Bandgeschwindigkeiten zu ermöglichen und gleichzeitig eine Befettung der beschichteten Metallbandoberfläche zu erreichen wird nach dem Beschich-

tungsvorgang auf das beschichtete und mit der Bandgeschwindigkeit (v) bewegte Metallband eine wässrige Lösung einer oberflächenaktiven Substanz aufgespritzt. Die Erfindung zeigt ferner eine Vorrichtung für das Aufbringen einer metallischen Beschichtung auf ein Stahlband, insbesondere in einer Bandverzinnungsanlage, auf sowie die Verwendung von Substanzen zur Befettung und /oder zur Passivierung bei der Herstellung von verzinnnten Stahlbändern, welche als wässrige Lösung auf das verzinnnte Stahlband aufgespritzt werden können.

Fig. 1:

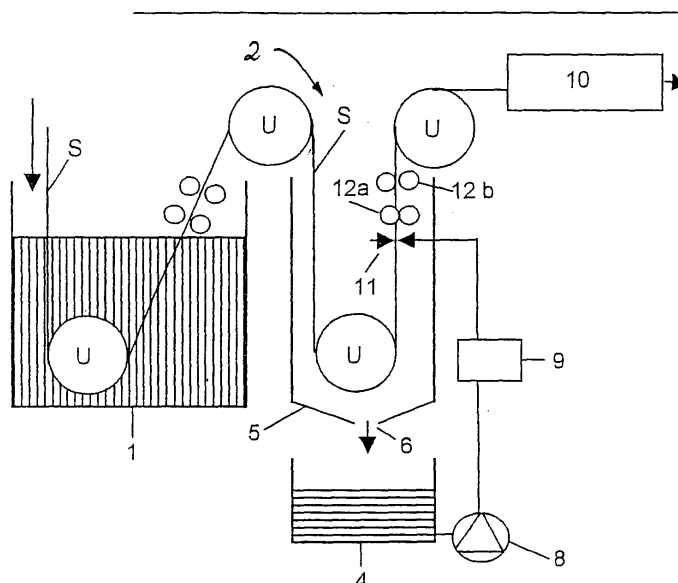
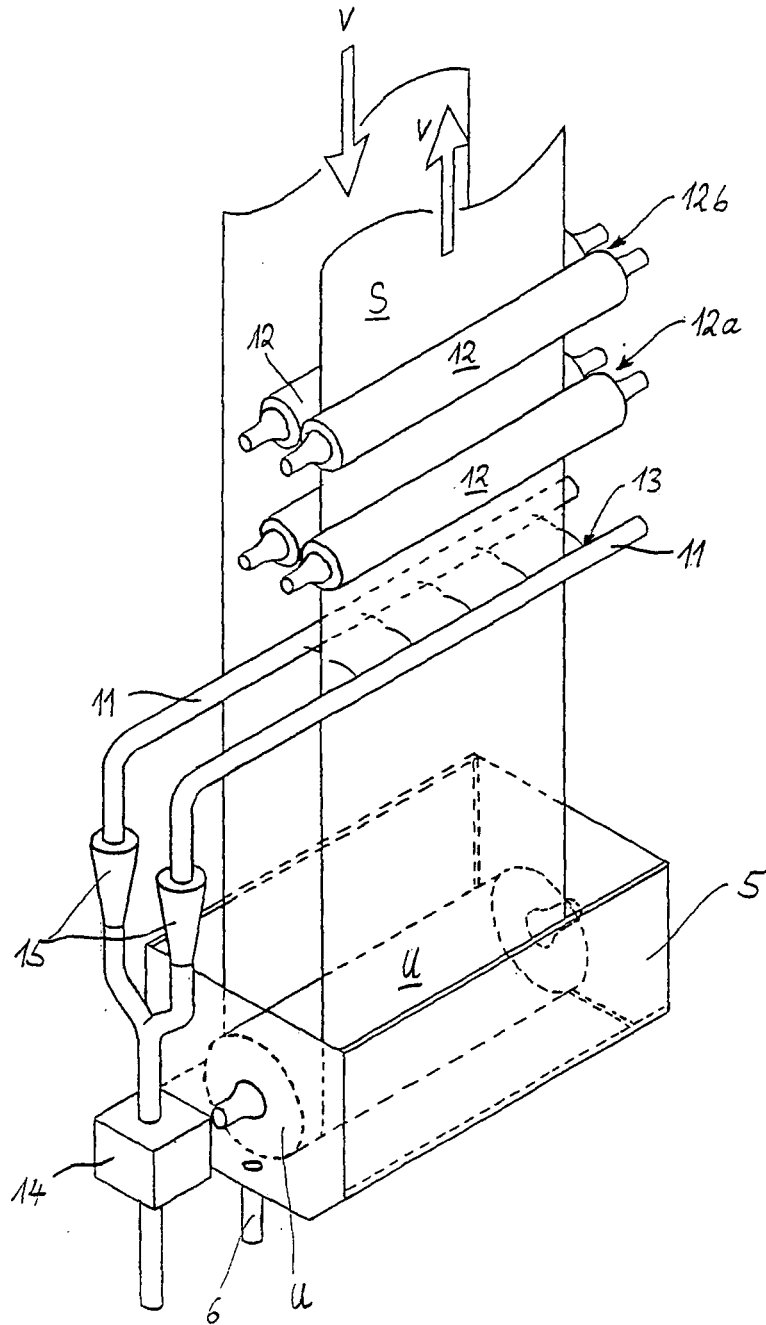


Fig. 2



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung der Oberfläche von mit einer Beschichtung überzogenen Metallbändern, insbesondere von verzinnnten Stahlbändern, welche mit einer Bandgeschwindigkeit durch eine Beschichtungsanlage bewegt werden, sowie eine Vorrichtung für das Aufbringen der Passivschicht auf ein metallisch beschichtetes Stahlband, insbesondere in einer Bandverzinnungsanlage nach dem Oberbegriff des Anspruchs 18. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Substanz als Befettungs- und/oder Passivierungsmittel bei der Herstellung von verzinnnten Stahlbändern.

[0002] Bei der Herstellung von Weißblech, insbesondere in elektrolytisch arbeitenden Bandverzinnungsanlagen wird das beschichtete Stahlblech (Weißblech mit Zinnmetall und Chrom-Metall + Chrom-III-Hydroxid) chemisch oder elektrochemisch passiviert und anschließend befettet, um das beschichtete Stahlblech oxidationsbeständig zu machen und um den Reibwert zu erniedrigen, um das beschichtete Stahlblech bei der nachfolgenden Verarbeitung besser verarbeitbar zu machen. Die Passivierung erfolgt üblicherweise unter Verwendung von Cr^{6+} -haltigen Lösungen. Im Stand der Technik wurden weiterhin Cr^{6+} -freie Passivierungslösungen vorgeschlagen, beispielsweise in der DE 42 05 819-A, der DE 44 03 876-A, der EP 0 932 453-A, der EP 01 002 143-A, der EP 01 015 662-A, der WO 99/67444-A, der WO 00/46312-A und der EP 01 270 764-A. Diese Veröffentlichungen betreffen zum größten Teil insbesondere die Passivierung von aluminium- und zinkhaltigen Oberflächen von feuerverzinktem Feinblech und anderen feuerverzinkten Stahlteilen für den Einsatz in der Automobilindustrie und zum kleineren Teil die chromatfreie Passivierung von Weißblech.

[0003] Bei der Verwendung von beschichteten Metallen zur Herstellung von Lebensmittelbehältern werden jedoch gegenüber den Anforderungen an die genannten Materialien, die zum Einsatz in der Automobilindustrie vorgesehen sind, andere Anforderungen an die Oxidationsbeständigkeit und damit an die Passivierung der Metalloberfläche gestellt. Insbesondere muss die Passivierung hier ein zu starkes Anwachsen der Zinnoxidschicht bei der Lagerung der Lebensmittelbehälter bis zur Lackierung bzw. bis zum Verbrauch der Konserve verhindern. Weiterhin kann die beschichtete Metalloberfläche durch matte Verfärbung oder Goldfärbung unschön verfärbt werden, was beim Verbraucher den Eindruck erwecken kann, dass das Füllgut verdorben ist. Die Passivierung muss außerdem die Beständigkeit des lackierten Metallbehälters nach der Befüllung mit Lebensmitteln gegen in den Lebensmitteln enthaltenen Säuren gewährleisten, wie z. B. Mercapto-Amino-Karbonsäure-Anionen wie Cystein und Methionin. Derartige Säureanionen im Füllgut können bei nicht ausreichender Passivierung eine Delamination des Innenlacks des Behälters verursachen.

[0004] Bei der herkömmlichen Herstellung von Weißblech in Bandverzinnungsanlagen wird das Feinstblech nach dem Verzinnen und Aufschmelzen in einem Wasserbad abgeschreckt, anschließend in einer Chromat-Lösung passiviert und schließlich mit vollentsalztem Wasser gespült und thermisch getrocknet. Anschließend erfolgt eine elektrostatische Befettung mit Dioctylsebacat (DOS) oder Acetyltributylcitrat (ATBC). Das auf der Weißblechoberfläche adsorbierte Chromat wird durch Reaktion mit den $=\text{Sn}=\text{O}$ und $=\text{Sn}-\text{OH}$ -Gruppen der Zinnoberfläche zu Cr^{3+} und bei elektrochemischer kathodischer Passivierung außerdem zum Teil zu Chrom-Metall reduziert. Das Cr^{3+} fällt als Cr^{3+} -Hydroxid aus. Die Passivschicht enthält nach dem Spülen und Trocknen der Weißblechoberfläche keine Cr^{6+} -Ionen mehr.

[0005] Hiervon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Passivierung der Oberfläche von mit einer Beschichtung überzogenen Metallbändern, insbesondere von verzinnnten Stahlbändern, welche mit einer Bandgeschwindigkeit durch eine Beschichtungsanlage bewegt werden, bereit zu stellen, mit denen eine effiziente Passivierung der Metallbandoberfläche auch bei hohen Bandgeschwindigkeiten ermöglicht wird. Darüber hinaus soll gleichzeitig mit der Passivierung der Metallbandoberfläche eine Befettung erfolgen, so dass ein zusätzlicher Nachbehandlungsschritt zur Erniedrigung des Reibwerts der beschichteten Metallbandoberfläche überflüssig wird. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, Produkte zur Passivierung und/oder zur Befettung der Oberfläche von beschichteten Metallbändern bereitzustellen, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen können.

[0006] Gelöst werden diese Aufgaben mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, einer Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 18 sowie den im Anspruch 23 aufgezeigten Substanzen zur Verwendung als Befettungs- und/oder Passivierungsmittel bei der Herstellung von verzinnnten Stahlbändern.

[0007] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Passivierung der Oberfläche von mit einer Metallschicht überzogenen Metallbändern ist vorgesehen, dass nach der Zinnabscheidung auf das durch die Beschichtungsanlage bewegte Metallband eine wässrige Lösung einer oberflächenaktiven Substanz aufgespritzt wird. Bevorzugt wird die wässrige Lösung der oberflächenaktiven Substanz danach mittels Quetschrollen abgequetscht und getrocknet. Nach dem Abquetschen und Trocknen verbleibt lediglich noch ein dünner Film der oberflächenaktiven Substanz auf der Oberfläche des beschichteten Metallbands, wobei die Auflage dieses dünnen Films in der Regel zwischen 2 und 15 mg/m^2 beträgt. Bei den oberflächenaktiven Substanzen kann es sich um ein Siloxan, insbesondere ein Polymethylsiloxan oder ein polyethylenoxidhaltiges Siloxan handeln. Alternativ kann es sich auch um ein Copolymer, insbesondere ein Acrylatcopolymer, handeln. Die oberflächenaktive Substanz wird bevorzugt über Rohre aufgespritzt, welche im Abstand zur beschichteten Metallbandoberfläche angeordnet sind und Bohrungen aufweisen, durch welche die wässrige Lösung auf die beschichtete Metallbandoberfläche gelangt. Bevorzugt ist auf jeder Seite des Metallbandes mindestens ein Rohr

mit solchen Bohrungen angeordnet, um beide Seiten des Metallbandes mit der oberflächenaktiven Substanz zu bespritzen.

[0008] Zur Verwendung als oberflächenaktive Substanzen in dem vorgenannten Verfahren haben sich die im Anspruch 23 angegebenen Substanzen als besonders geeignet erwiesen. Mit diesen Substanzen kann das Zinnoxid-Wachstum auf der beschichteten Metallbandoberfläche stark reduziert werden. Gleichzeitig erfolgt bei der erfindungsgemäßen Behandlung der Metallbandoberfläche mit diesen Substanzen eine Erniedrigung des Reibwerts der so behandelten Metallbandoberfläche auf derart niedrige Werte, dass auf eine nachfolgende Befettung mit DOS verzichtet werden kann. Die erfindungsgemäß behandelten Metallbandoberflächen haben sich als sehr gut lackierbar erwiesen. Die im Anspruch 23 genannten Substanzen sind für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders geeignet, weil sie eine ausreichende Löslichkeit in Wasser ohne Zusatz eines organischen Lösevermittlers aufweisen und deshalb als wässrige Lösung auf die Metallbandoberfläche aufgespritzt werden können. Weiterhin können diese Substanzen aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften auch bei sehr hohen Bandgeschwindigkeiten von mehr als 500 m/min als gleichmäßig dünner Film auf die Metallbandoberfläche abgeschieden werden.

[0009] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und anhand von Vergleichsversuchen näher erläutert, wobei Bezug genommen wird auf die begleitenden Zeichnungen. Diese zeigen:

Figur 1: Schematische Darstellung einer Bandverzinnungsanlage zur Herstellung von Weißblech, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann;

Figur 2: Perspektivische Darstellung einer Passivierungseinrichtung der Bandverzinnungsanlage von Figur 1.

[0010] Der in Figur 1 schematisch dargestellte Abschnitt einer Bandverzinnungsanlage zur Herstellung von Weißblech umfasst eine hier nicht zeichnerisch dargestellte Auftragseinrichtung. Darin wird das Stahlband S durch ein Verzinnungsbad bewegt und dabei elektrolytisch mit einer Zinnaufgabe versehen. Das Stahlband S wird hierzu vor dem Verzinnungsprozess elektrolytisch entfettet, mit vollentsalztem Wasser gespült und anschließend einem Beiz- und Spülvorgang mit vollentsalztem Wasser unterzogen. Das so gereinigte Stahlband S gelangt dann als Kathode geschaltet in ein Verzinnungsbad, das den Elektrolyten und die Zinnanoden enthält. Unter laufender Überwachung und Regelung der Verzinnungsbedingungen wird bei hoher Stromdichte ein fest haftender, dichter und gleichmäßiger Zinnniederschlag auf dem Stahlband erzeugt. Anschließend an die Elektrolyse wird nach einem Spülvorgang die Zinnoberfläche geflucht, d. h. in einer 20 - 70° C warmen Lösung von 1 g/l HCL oder 3 g/l Zinkchlorid/Ammoniumchlorid-Lösung benetzt, anschließend abgequetscht, getrocknet und schließlich induktiv oder durch Widerstandsheizung in einem Aufschmelzturm kurz aufgeschmolzen, um eine optisch glänzende Oberfläche des Weißblechs zu erreichen.

[0011] Danach wird das verzinnte Stahlband S über eine Umlenkrolle U durch einen Abschrecktank 1 geleitet. In dem Abschrecktank 1 befindet sich vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) mit einer Temperatur von 70 - 95° C. Anschließend wird das beschichtete Stahlband S mit einer Bandgeschwindigkeit v, welche typischerweise zwischen 200 und 600 m/min beträgt, über Umlenkrollen U durch eine Passivierungseinrichtung 2 geleitet. Die Passivierungseinrichtung 2 ist in Figur 2 in einer perspektivischen Darstellung im Detail gezeigt.

[0012] Die Passivierungseinrichtung 2 umfasst einen Vertikaltank 5 mit einem Ablauf 6. In der Nähe des Bodens ist innerhalb des Vertikaltanks 5 eine Umlenkrolle U angeordnet, über welche das beschichtete Stahlband S umgelenkt wird. Im oberen Bereich oder oberhalb des Vertikaltanks 5 sind beidseitig des durchlaufenden Stahlbandes S Rohre 11 angeordnet. Die Rohre 11 verlaufen parallel zueinander und stehen senkrecht oder zumindest annähernd senkrecht zur Bandlaufrichtung v (welche hier in Figur 2 von unten nach oben gerichtet ist). In den Rohren 11 sind mehrere, in Längsrichtung des Rohres im Abstand zueinander angeordnete Bohrungen 13 vorgesehen. Diese Bohrungen 13 liegen dem durchlaufenden Stahlband S gegenüber. Die Rohre 11 werden über eine Pumpe 14 mit einer wässrigen Lösung einer oberflächenaktiven Substanz beaufschlagt. Zwischen der Pumpe 14 und dem Rohreinlass ist bei jedem Rohr 11 ein Durchflussmesser 15 angeordnet.

[0013] In Bandlaufrichtung v hinter den Rohren 11 (also in Figur 2 oberhalb der Rohre 11) sind zwei Quetschrollenpaare 12a, 12b angeordnet. Der Abstand des ersten Quetschrollenpaares 12a zu den Rohren 13 in Bandlaufrichtung beträgt etwa zwischen 20 und 100 cm. Der Abstand der Rohre 11 zu dem beschichteten Stahlband S beträgt typischerweise zwischen 1 und 50 cm und liegt bevorzugt zwischen 5 bis 15 cm. Jedes Rohr 11 weist mindestens eine Bohrung oder Öffnung auf, bevorzugt sind jedoch - wie in Figur 2 gezeigt - eine Mehrzahl von im Abstand zueinander in Rohrlängsrichtung angeordnete Bohrungen im Rohrmantel vorgesehen. Bevorzugt weist jedes Rohr 2 bis 5 Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1 bis 4 mm, bevorzugt zwischen 2 und 3 mm, auf. Es können jedoch auch Rohre mit nur einer Bohrung oder auch mit noch mehr Bohrungen, beispielsweise bis zu 50 Bohrungen, verwendet werden.

[0014] Die Rohre 11 werden mit einer wässrigen Lösung einer oberflächenaktiven Substanz beaufschlagt. Die wässrige Lösung tritt durch die Bohrungen 13 in den Rohren 11 aus und trifft in Form von Flüssigkeitsstrahlen auf das beschichtete und bewegte Stahlband S auf. Je nach Abstand der Rohre 11 vom Stahlband S und der Lage der Bohrungen bezüglich der Bewegungsrichtung des Stahlbandes S treffen die Flüssigkeitsstrahlen entweder senkrecht auf die Stahlbandober-

fläche oder unter einem abfallenden oder ansteigenden Winkel auf die Bandoberfläche auf. Bevorzugt wird der Abstand der Rohre 11 zum Stahlband S so eingestellt und die Lage der Bohrungen bezüglich der Bewegungsrichtung des Stahlbandes so gewählt, dass die Flüssigkeitsstrahlen senkrecht auf die Stahlbandoberfläche auftreffen oder zumindest innerhalb eines Winkelbereichs von $\pm 45^\circ$, bevorzugt innerhalb eines Winkelbereichs von $\pm 15^\circ$ um die normale (senkrechte) auf die Bandoberfläche.

[0015] Mit den in Bandlaufrichtung etwa 20 bis 100 cm hinter den Rohren 11 angeordneten Quetschrollenpaaren 12a, 12b wird die auf die Stahlbandoberfläche aufgespritzte Lösung abgequetscht, so dass lediglich noch eine wenige molekulare Schichten aufweisende Schicht der wässrigen Lösung, möglicherweise lediglich eine nur noch einmolekulare Lösungsschicht, auf der beschichteten Stahlbandoberfläche verbleibt.

[0016] Die überschüssige und insbesondere die von den Quetschrollen 12 von dem beschichteten Stahlband S abgequetschte Lösung sammelt sich in dem Vertikaltank 5 und fließt über den Ablauf 6 in einem unter dem Vertikaltank 5 angeordneten Vorrattank 4, von wo die wässrige Lösung über eine Pumpe 8 einer Wiederverwendung zugeführt wird, in dem die in dem Vorrattank 4 gesammelte Lösung in den Tank 9 überführt wird, in dem die Tensid-Konzentration auf den Sollwert angehoben werden kann und schließlich in die Rohre 11 zurückgepumpt wird.

[0017] Nach Durchlauf der Passivierungseinrichtung 2 läuft das beschichtete Stahlband S schließlich über eine Umlenkrolle U in eine Trocknungseinrichtung 10, welche beispielsweise von einem Heißlufttrockner gebildet ist.

[0018] In der vorbeschriebenen Passivierungseinrichtung 2 wurden verzinnnte Stahlbänder mit verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen und Zusammensetzungen behandelt und hinsichtlich ihrer Oxidationsbeständigkeit und ihrer Gleitreibwerte untersucht.

[0019] Die zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren zur Passivierung der Oberfläche von Weißblech geeigneten Substanzen müssen oberflächenaktive Eigenschaften haben, damit diese mit der hydrophoben Gruppe auf der Zinnoberfläche haften können und gleichzeitig mit ihrer hydrophilen Gruppe die Benetzung der beim anschließenden Lackieren der Zinnoberfläche aufzubringenden Lackschicht zu verbessern. Die Bindung zwischen der funktionellen Gruppe an der Zinnoberfläche und den funktionellen Gruppen der Lackoberfläche mit ihren Haftvermittlermolekülen muss nach dem Trocknen des Lackfilms so stark sein, dass sie beim Cystein-Test (Sterilisation des lackierten Weißblechs 90 min bei 121°C in einer Lösung von 3,65 g/l KH_2PO_4 mit 7,22 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1g/l Cystein) nicht zerstört werden. Weiterhin sollten die verwendeten Substanzen ohne Zugabe von organischen Lösemitteln in destilliertem Wasser bis zu einer Konzentration von 2 g/l löslich sein, da der Einsatz von Lösevermittlern zu hohe Konzentrationen der Lösemittel in der Abluft verursachen und damit kostspielige Reinigungsanlagen für die Beseitigung der Lösemittel erforderlich machen würde. Als besonders geeignete Substanzen haben sich solche Substanzen erwiesen, die in der Praxis vorzugsweise als Additive für die bessere Dispergierung von Pigmenten in Lacken bzw. zur Verbesserung der Benetzung und/oder der Haftung von Lacken auf Metalloberflächen eingesetzt werden.

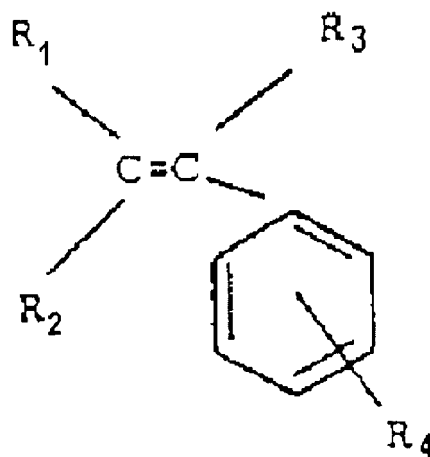
[0020] Als besonders geeignet haben sich folgende Substanzen erwiesen:

a) ein Polymer mit einer chemischen Zusammensetzung von Polymethylsiloxan mit Polyetherseitenketten mit einem Brechungsindex von 1,456 bis 1,466 und einer Dichte bei 20°C von 1,09-1,13 g/cm³,

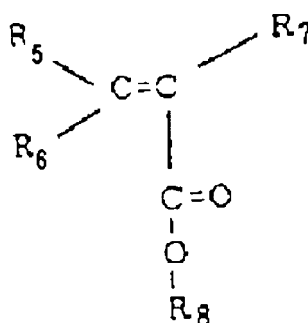
b) ein Polymer mit einer chemischen Zusammensetzung von einem sauren Polyether mit einer Dichte von 1,20-1,30 g/cm³ und einem Säurewert von 270-310 mg KOH/g, und

c) ein Polymer das enthält:

i) 0-80 Mol % von einem oder mehreren Monomeren der Formel



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und H oder Alkyl darstellen,
 ii) 0-70 Mol % von einem oder mehreren Monomeren der Formel



worin R_5 , R_6 and R_7 gleich oder verschieden sein können und H oder Alkyl darstellen, and R_8 Alkyl oder substituiertes Alkyl darstellt, und die Alkylgruppe R_8 durch - O - Gruppen unterbrochen sein kann,
 iii) 5-50 Mol % von einem oder mehreren Monomeren, enthaltend eine heterocyclische Gruppe mit mindestens einem basischen Ringstickstoffatom, oder an das bzw. an die eine derartige heterocyclische Gruppe sich nach einer Polymerisation befindet,
 iv) 0-10 Mol % von einem oder mehreren Monomeren, enthaltend eine oder mehrere Gruppen, die für Vernetzung oder Kupplung reaktiv sind, und
 v) 0-20 Mol % von einem oder mehreren Monomeren, die nicht in die Gruppen i) - iv) fallen, wobei die Menge der Monomere von Gruppe i) zusammen mit Monomeren, die eine Acrylatgruppe enthalten, mindestens 20 Mol % beträgt, sowie organische Salze davon.

[0021] Diese Substanzen werden gemäß dem Verfahren nach der Erfindung als wässrige Lösung auf das verzinnzte Stahlband aufgespritzt und ggf. anschließend abgequetscht und getrocknet.

[0022] In Tabelle 1 sind mehrere grundsätzlich geeignete Substanzen aufgelistet, welche im Rahmen von Labortests in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz gekommen sind. In den Labortests wurden Feinstblechtafeln verzinkt, mit entsalztem Wasser gespült und der Wasserfilm mit einer Lackschleuder abgeschleudert, wonach sich lediglich noch ein Wasserfilm mit einer Auflage von 5 g/m² auf der Weißblechoberfläche befand. Wässrige Lösungen der in Tabelle 1 angegebenen Substanzen wurden mit einer Konzentration von 1 g/l auf die Weißblechprobe gegossen, abgequetscht und anschließend mit Warmluft getrocknet. An den so behandelten Weißblechproben wurden anschließend folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Erfassung der Zinn- und Zinnoxid-Auflage mittels coulombmetrischer Zinnoxid-Bestimmung (wobei der Stromverbrauch für die Reduktion des Zinnoxids pro m² in Coulomb/m² angegeben wird),
- Erfassung der Gleitreibung mit dem Drei-Kugelspurtest,
- Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der aufgespritzten, abgequetschten und getrockneten Auflage der wässrigen

Lösung auf der Weißblechoberfläche mit einem CV-Gerät (Firma Leco),

- Lagerung der behandelten Weißblechproben über 6 Wochen bei 40°C und 80 % rel. Luftfeuchte und Erfassung der Zinnoxidbildung nach dieser Lagerung.

[0023] Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 1 angegeben.

[0024] Tafeln des erfindungsgemäß hergestellten und nachbehandelten Weißblechs wurden mit 5 g/m² Konservendosenlack PPG 3907-301/A (Lack A) oder einem Epoxidharz-Lack (Lack B) lackiert. An diesen lackierten Weißblechtafeln wurden Untersuchungen zur Sterilisationsbeständigkeit durchgeführt, wobei die Sterilisationsbeständigkeit gegenüber folgenden Substanzen erfasst wurde:

- 3 % Essigsäure (100°C/30 Minuten)
- 1 % Milchsäure + 2 % NaCl (121°C/30 Minuten)
- Phosphatpuffer* + 0,5 l/Cystein (121°C/90 Minuten)
- Phosphatpuffer* + 1,0 l/Cystein (121°C/90 Minuten)

*Phosphatpuffer: 3,56 g/l KH₂PO₄ + 7,22 g/l Na₂HPO₄ * 2 H₂O, pH 7

[0025] Die Ergebnisse dieser Versuche zur Sterilisationsbeständigkeit der mit den beiden Lacken (A und B) lackierten Weißblechtafeln sind in Tabelle 2 angegeben.

[0026] Die in den Vergleichsversuchen untersuchten Weißblechproben wurden schließlich hinsichtlich ihres Gleitreibwerts vor und nach der erfindungsgemäßen Behandlung mit einem Drei-Kugelspurtest untersucht. Hierbei wurden folgende Gleitreibwerte für elektrochemisch passiviertes Weißblech mit 2,8 g/m² Zinnauflage ermittelt:

- ohne Gleitmittel: $\mu = 0,40$
- mit 4 mg/m² Dioctylsebacat (DOS, gemäß herkömmlicher Behandlung): $\mu = 0,20$

[0027] Die Gleitreibwerte der erfindungsgemäß mit den in Tabelle 1 angegebenen Substanzen behandelten Weißblechproben sind jeweils in Tabelle 1 angegeben und betragen zwischen 0,17 und 0,46.

[0028] Die erfindungsgemäß behandelten Weißblechproben weisen zum Teil eine gegenüber unbehandeltem Weißblech wesentlich verringerte Gleitreibung auf, wobei bei einzelnen Substanzen sogar geringere Gleitreibwerte ermittelt werden konnten als bei herkömmlicher Behandlung des Weißblechs mit DOS.

[0029] Im Gegensatz zur herkömmlichen elektrostatischen Befettung der Weißblechoberflächen mit Esthern, wie DOS, wurde jedoch darüber hinaus bei den erfindungsgemäß behandelten Weißblechproben kein produktionsbedingter Zinnstaub beobachtet. Insbesondere bei nach herkömmlichen Verfahren mit DOS-befettetem Weißblech ist dagegen produktionsbedingt oft ein Staubbelaag zu beobachten, der problematisch ist, weil er nur durch geeignete, aufwendige Pflegemaßnahmen an den Anlagen beseitigt werden kann. Die Ursache der Staubbefreiheit des erfindungsgemäßen Verfahrens kann möglicherweise auf die Spülwirkung der wässrigen Lösung bei der Applikation zur Passivierung zurückgeführt werden, sowie auf die bessere Haftung des Weißblechs auf den Oberflächen der nicht angetriebenen Umlenkrollen im zweiten Schlaufenturm der Bandverzinnungsanlagen. Durch den geringeren Schlupf des Weißblechs mit den Umlenkrollen im Schlaufenturm wird im Gegensatz zur Befettung mit herkömmlichen Substanzen, wie DOS, offensichtlich kein Zinnabrieb gebildet.

[0030] Die erfindungsgemäße Behandlung von Weißblech reduziert ferner das Zinnoxid-Wachstum, beispielsweise während der Lagerung des Weißblechs und vor dessen Lackierung. Handelsübliches Weißblech, das nach herkömmlichen Verfahren hergestellt und nachbehandelt wurde, hat nach 6 Wochen Lagerung unter feucht-warm-Bedingungen (40°C und 80 % relativer Luftfeuchte) folgende Zinnoxid-Auflagen:

- nicht passiviert: 100 C/m²
- tauchpassiviert: 40 C/m²
- elektrochemisch passiviert: 20 C/m²

[0031] Die erfindungsgemäß nachbehandelten Weißblechproben hatten dagegen nach entsprechender Lagerung die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

[0032] Aus einer Gesamtschau der Ergebnisse der Vergleichsversuche lässt sich erschließen, dass die im Anspruch 23 angegebenen Substanzen bzw. Substanzklassen bei der Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Passivierung der Oberfläche von Weißblech die besten Ergebnisse hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit und der Gleitreibung des beschichteten und erfindungsgemäß nachbehandelten Weißblechs ergeben. Die Substanzen "EFKA 3580" (Siloxantensid mit Polyethylenoxid-Ketten), "EFKA 4560" (modifiziertes Acrylat mit Polyethylenoxid-Ketten) "EFKA 8512" und "EFKA 3570" (teilfluoriertes Acrylat mit Polyethylenoxid-Ketten) ergeben hinsichtlich beider Eigenschaften

EP 1 767 665 A2

(niedrige Gleitreibwerte und niedriges Zinnoxid-Wachstum) die besten Resultate.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Chromfreie Nachbehandlungsprodukte für Weißblechoberflächen, getestet im Laborversuch Gleitreibung, Produktauflage und Zinnoxidwachstum auf den nachbehandelten Weißblechoberflächen

Lfd.Nr.	Herstellerfirma	Produkt	Wirkstoff nach Herstellerangaben	Wirkstoffgehalt (%)	Gleitreibung	CV 400°C-Wert*** (mg/m ² C)	Sn-Oxid C/m ²	
							Org.	6 Wo.
1	EFKA	EFKA 7310	organ. mod.Siloxan	> 95	0,17	2,9	34	88
2	EFKA	EFKA 7315	organ. mod.Siloxan	> 94	0,17	2,8	31	86
3	EFKA	EFKA 4550	mod.Polyacrylat	50 in Wasser	0,18	3,2	31	63
4	Tego	Glide 100	Polyethersiloxan-Copolymer	100.	0,18	3,0	39	77
5	EFKA	EFKA 4580	Polyacrylat-Emulsion	40 in Wasser	0,19	3,8	36	101
6	Tego	Wet 280	Polyethersiloxan-Copolymer	100	0,19	3,8	31	68
7	EFKA	EFKA4560	mod.Polyacrylat	40 in Wasser	0,19	2,8	34	63
8	EFKA	EFKA 6225	fettsäure mod.Polyester	100	0,19	2,8	33	87
9	Tego	Glide 450	Polyethersiloxan-Copolymer	100	0,20	3,0	34	72
10	EFKA	EFKA3500	FKW-haltiges Polymer	50 in Wasser	0,21	2,8	36	116
11	EFKA	EFKA 3570	FKWmod.Polyacrylat	60 in Wasser	0,21	2,6	30	60
12	EFKA	EFKA 8512	saurer Polyether	100	0,22	2,4	26	57
13	Tego	Dispers 752W	Copolymer+pigmentaffin.Gr.	50	0,22	2,4	35	96
14	EFKA	EFKA 3580	LMfreies mod.Polysiloxan	100	0,23	2,4	29	69
15	Tego	Dispers 750W	mod.Polymer+pigmentaffin.Gr.	40 in Wasser	0,23	2,6	35	73
16	DOW Chem.	DOW Z 6030	Metacrylatf.Silan	98	0,24	3,8	35	63
17	Tego	Glide 440	Polyethersiloxan-Copolymer	100	0,25	3,0	38	78
18	GE Silicones	A-1230	Polyalkylenoxidalkoxysilan	keine Angabe	0,25	4,0	28	67
19	DOW Chem.	DOW Z 6137	Homopolymer e. aminofunkt.Silans	24 in Wasser	0,26	2,9	30	47
20	DOW Chem.	DOW Z 6040	Epoxyfunkt.Silan	98	0,27	2,5	26	66

(fortgesetzt)								
Lfd.Nr.	Herstellerfirma	Produkt	Wirkstoff nach Herstellerangaben	Wirkstoffgehalt (%)	Gleitreibung	CV 400°C- Wert*** (mg/m ² C)	Sn-Oxid C/m ²	
							Org.	6 Wo.
21	Wacker	HF 86	Triacetoxylvinsilan	100	0,30	3,2	29	62
22	GE Silicones	VS-142	Aminoalkylsilan, vorhydrolysiert	keine Angabe	0,33	2,5	29	59
23	Tego	Dispers 715W	Na-polyacrylat	40 in Wasser	0,34	2,8	30	68
24	GE Silicones	A-187	Glycidoxyparyltrimethoxysilan	keine Angabe	0,35	2,5	29	71
25	Wacker	Addid 911	(3-(2,3-Epoxypropyl)propyl) trimethoxsi	100	0,37	2,2	21	76
26	GE Silicones	A-189	Mercaptoporpyltrimethoxysilan	keine Angabe	0,39	2,8	24	51
27	Wacker	Addid 900	N(3-(trimethoxysilyl)propyl- ethylendiary	100	0,41	3,2	28	50
28	EFKA	EFKA 6220	fettsäuremod. Polymer	100	0,43	3,4	34	64
29	GE Silicones	A-1110	Aminoparyltrimethoxysilan	keine Angabe	0,43	2,3	30	81
30	EFKA	EFKA 4540	Mod.Acrylatpolymer**	50 in Wasser	0,43	2,5	34	65
31	EFKA	EFKA 3522	Mod.Polysiloxanemuls.APE-frei	35 in Wasser	0,46	2,4	31	51
Zum Vergleich: Handelsübliches Weißblech mit Chrom-III-haltiger Passivierung, verzinkt in einer Produktionsanlage								
Tauchpassivierung*+4 mg/m ² DOS**					0,2	4,4	15	20
Elektrochemische Passivierung* + 4 mg/m ² DOS**					0,2	4,8	30	40
*in 25 g/l Na ₂ Cr ₂ O ₇ -Lösung **DOS = Dioctylsebacat *** CV-Wert gemessen an einseitig in der Lackschleuder nachbehandelten Weißblechproben								

Tabelle 2: Sterilisationsbeständigkeit der im Labor chromfrei nachbehandelten Weißblechproben

Lfd.Nr.	Herstellerfirma	Produkt	Lackhaftung beim Sterilisationstest (Gitterschnitt-Test)							
			Lack A (PPG 3907-301/A)				Lack B (Wettbewerbsprodukt)			
			3% Essigs.	1 % Milchs. + 2% NaCl	Cystein		3% Essigs.	1 % Milchs. + 2% NaCl	Cystein	
					0,5 g/l	1,0 g/l			0,5 g/l	1,0 g/l
1	EFKA	EFKA 7310	+	+	+	+	+	+	+	-
2	EFKA	EFKA 7315	+	+	+	+	+	+	-	-
3	EFKA	EFKA 4550	+	+	+	+	+	+	+	+
4	Tego	Glide 100	+	+	+	+	+	+	-	-
5	EFKA	EFKA 4580	+	+	+	+	+	+	-	-
6	Tego	Wet 280	+	+	+	+	+	+	-	-
7	EFKA	EFKA 4560	+	+	+	+	+	+	-	-
8	EFKA	EFKA 6225	+	+	+	+	+	+	-	-
9	Tego	Glide 450	+	+	+	+	+	+	+	-
10	EFKA	EFKA 3500	+	+	+	+	+	+	+	-
11	EFKA	EFKA 3570	+	+	+	+	+	+	-	-
12	EFKA	EFKA 8512	+	+	+	+	+	+	-	-
13	Tego	Dispers 752W	+	+	+	+	+	+	-	-
14	EFKA	EFKA 3580	+	+	+	+	+	+	-	-
15	Tego	Dispers 750W	+	+	+	+	+	+	-	-
16	DOW Chem.	DOW Z 6030	+	+	+	+	+	+	-	-
17	Tego	Glide 440	+	+	+	+	+	+	-	-
18	GE Silicones	A-1230	+	+	+	+	+	+	-	-
19	DOW Chem.	DOW Z 6137	+	+	+	+	+	+	+	-

(fortgesetzt)										
Lfd.Nr.	Herstellerrfirma	Produkt	Lackhaftung beim Sterilisationstest (Gitterschnitt-Test)							
			Lack A (PPG 3907-301/A)				Lack B (Wettbewerbsprodukt)			
			3% Essigs.	1 % Milchs. + 2% NaCl	Cystein		3% Essigs.	1 % Milchs. + 2% NaCl	Cystein	
					0,5 g/l	1,0 g/l			0,5 g/l	1,0 g/l
20	DOW Chem.	DOW Z 6040	+	+	+	+	+	+	+	-
21	Wacker	HF 86	+	+	+	+	+	+	-	-
22	GE Silicones	VS-142	+	+	+	+	+	+	-	-
23	Tego	Dispers 715W	+	+	+	+	+	+	-	-
24	GE Silicones	A-187	+	+	+	+	+	+	-	-
25	Wacker	Addid 911	+	+	+	+	+	+	-	-
26	GE Silicones	A-189	+	+	+	+	+	+	-	-
27	Wacker	Addid 900	+	+	+	+	+	+	+	+
28	EFKA	EFKA 6220	+	+	+	+	+	+	-	-
29	GE Silicones	A-1110	+	+	+	+	+	+	-	-
30	EFKA	EFKA 4540	+	+	+	+	+	+	+	-
31	EFKA	EFKA 3522	+	+	+	+	+	+	-	-
Zum Vergleich: Handelsübliches Weißblech mit Chrom-III-haltiger Passivierung, verzinkt in einer Produktionsanlage										
Tauchpassivierung* + 4 mg/m2 DOS**			+	+	+	+	+	+	+	+
Elektrochem.Pass.*+4mg/m2 DOS**			+	+	+	+	+	+	+	+
*in 25 g/l Na2Cr207-Lösung Lackhaftung gut: +, entsprechend Gt 0 - Gt 2 **DOS = Dioctylsebacat Lackhaftung schlecht: -, entsprechend Gt 3 - G t5										

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Passivierung der Oberfläche von mit einer Beschichtung überzogenen Metallbändern, insbesondere von verzinn-
ten Stahlbändern (S), welche mit einer Bandgeschwindigkeit (v) durch eine Beschichtungsanlage bewegt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Beschichtungsvorgang auf das beschichtete und mit der Band-
geschwindigkeit (v) bewegte Metallband eine wässrige Lösung einer oberflächenaktiven Substanz aufgespritzt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung der oberflächenaktiven Substanz anschließend mittels Quetschrollen (12) abgequetscht wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das beschichtete Metallband nach dem Abquetschen der oberflächenaktiven Substanz getrocknet wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Abquetschen der oberflächenaktiven Substanz und dem Trocknen auf der Oberfläche des beschichteten Metallbands ein dünner Film der oberflächenaktiven Substanz mit einer Auflage zwischen 2 und 10 mg/m² vorhanden ist.
- 25 5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der oberflächenaktiven Substanz um ein Siloxan, insbesondere ein Polymethylsiloxan oder ein polyethylenoxidhaltiges Siloxan, handelt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der oberflächenaktiven Substanz um ein Copolymer, insbesondere ein Acrylatcopolymer, handelt.
- 35 7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung der oberflächenaktiven Substanz über mindestens ein Rohr (11) aufgespritzt wird, welches im Abstand zur beschichteten Metallbandoberfläche angeordnet ist und mindestens eine Bohrung aufweist, durch welches die wässrige Lösung auf die oder jede beschichtete Oberfläche des Metallbands gelangt.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder jedes Rohr (11) zwischen 1 und 50 Bohrungen mit jeweils einem Durchmesser von 0,1 bis 5 mm aufweist.
- 45 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf jeder Seite des Metallbandes mindestens ein Rohr (11) mit Bohrungen angeordnet ist, durch welches die wässrige Lösung auf die gegenüber den Bohrungen in dem Rohr (11) liegende Oberfläche des beschichteten Metallbandes aufgespritzt wird.
- 50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder jedes Rohr (11) horizontal und in einem Abstand von 1 bis 50 cm zur Oberfläche des beschichteten Metallbandes angeordnet ist.
- 55 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder jedes Rohr (11) in einem Abstand von 5 bis 15 cm zur Oberfläche des beschichteten Metallbandes angeordnet ist.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung in Form von Flüssigkeitsstrahlen auf die Metallbandoberfläche(n) aufgespritzt wird, wobei die Flüssigkeitsstrahlen in einem Winkelbereich von zwischen +45° und -45° zur Normalen auf die Oberfläche des beschichteten Metallbandes auftreffen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeitsstrahlen in einem Winkelbereich von zwischen +15° und -15° zur Normalen und bevorzugt senkrecht auf die Oberfläche des beschichteten Metallbandes auftreffen.
14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung innerhalb eines Vertikaltanks (5) mit einem Ablauf (6) für die sich darin sammelnde überschüssige Tensidlösung auf das beschichtete Metallband aufgespritzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 mit 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeitsstrahlen zumindest auf einer der beiden Oberflächen des Metallbandes in dem oder in der Nähe des Bereichs auftreffen, an der eine Quetschrolle (12) an der Metallbandoberfläche anliegt.

16. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinnauflage des beschichteten Metallbandes vor der Passivierung aufgeschmolzen und durch Durchleiten durch mindestens einen Abschrecktank (1) mit entionisiertem Wasser gekühlt worden ist.

17. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bandgeschwindigkeit (v) höher als 100 m/min ist und bevorzugt zwischen 300 und 600 m/min liegt.

18. Vorrichtung für das Aufbringen einer metallischen Beschichtung auf ein Stahlband, insbesondere Bandverzinnungsanlage, mit

- einer Auftragseinrichtung zum elektrolytischen Auftragen einer dünnen Metallschicht, insbesondere aus Zinn, auf das durch die Auftragseinrichtung mit einer Bandgeschwindigkeit laufende Stahlband (S) und einer Aufschmelzeinrichtung für die Zinnauflage mit nachfolgendem Abschrecktank (1), sowie
- einer Passivierungseinrichtung (2) zur Passivierung der aufgetragenen Metallschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass die Passivierungseinrichtung (2) mindestens ein im Abstand zu dem beschichteten Stahlband (S) angeordnetes Rohr (11) mit einer Mehrzahl von Bohrungen im Rohrmantel umfasst, durch welche eine wässrige Lösung einer oberflächenaktiven Substanz auf das beschichtete und durch die Passivierungseinrichtung (2) bewegte Stahlband (S) aufgespritzt wird.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf jeder Seite des durch die Passivierungseinrichtung (2) laufenden Stahlbands (S) ein Rohr (11) zum beidseitigen Aufspritzen einer wässrigen Lösung einer oberflächenaktiven Substanz auf das Stahlband (S) angeordnet ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Passivierungseinrichtung (2) einen Vertikaltank(5) mit einem Ablauf (6) umfasst, in dem sich die überschüssige Tensidlösung sammelt und über den Ablauf in einen unterhalb des Vertikaltanks (5) angeordneten Vorratstank (4) fließt.

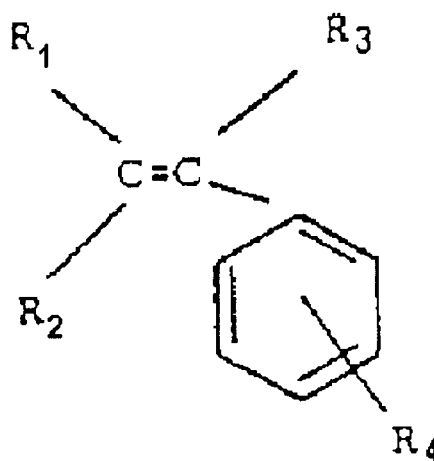
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Laufrichtung des Stahlbandes (7) hinter dem oder jedem Rohr (11) oder den Rohren (11) mindestens ein Quetschrollenpaar (12) zum Abquetschen der aufgespritzten wässrigen Lösung angeordnet ist.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bohrungen längs des Rohres (11) in gleichmäßigem Abstand zueinander auf einer Linie angeordnet sind, welche quer, insbesondere senkrecht zur Bandlaufrichtung des bewegten Stahlbands (S) verläuft.

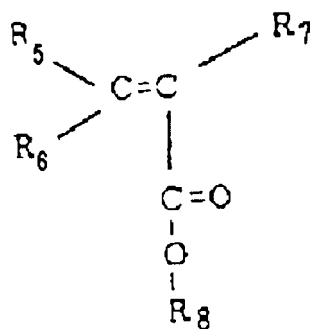
23. Verwendung einer Substanz, ausgewählt aus

- a) einem Polymer mit einer chemischen Zusammensetzung von Polymethylsiloxan mit Polyetherseitenketten mit einem Brechungsindex von 1,456 bis 1,466 und einer Dichte bei 20°C von 1,09-1,13 g/cm³,
- b) einem Polymer mit einer chemischen Zusammensetzung von einem sauren Polyether mit einer Dichte von 1,20-1,30 g/cm³ und einem Säurewert von 270-310 mg KOH/g, und
- c) einem Polymer das enthält:

- i) 0-80 Mol %, insbesondere 5-80 Mol %, von einem oder mehreren Monomeren der Formel



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und H oder Alkyl darstellen,
 ii) 0-70 Mol % von einem oder mehreren Monomeren der Formel



worin R_5 , R_6 and R_7 gleich oder verschieden sein können und H oder Alkyl darstellen, and R_8 Alkyl oder substituiertes Alkyl darstellt, und die Alkylgruppe R_8 durch - O - Gruppen unterbrochen sein kann,
 iii) 5-50 Mol % von einem oder mehreren Monomeren, enthaltend eine heterocyclische Gruppe mit mindestens einem basischen Ringstickstoffatom, oder an das bzw. an die eine derartige heterocyclische Gruppe sich nach einer Polymerisation befindet,
 iv) 0-10 Mol % von einem oder mehreren Monomeren, enthaltend eine oder mehrere Gruppen, die für Vernetzung oder Kupplung reaktiv sind, und
 v) 0-20 Mol % von einem oder mehreren Monomeren, die nicht in die Gruppen A-D fallen, wobei die Menge der Monomere von Gruppe A zusammen mit Monomeren, die eine Acrylatgruppe enthalten, mindestens 20 Mol % beträgt, sowie organische Salze davon,

als Befettungsmittel und/oder Passivierungsmittel bei der Herstellung von verzinnten Stahlbändern (S), wobei die Substanz als wässrige Lösung auf das verzinnte Stahlband (S) aufgespritzt wird.

Fig. 1:

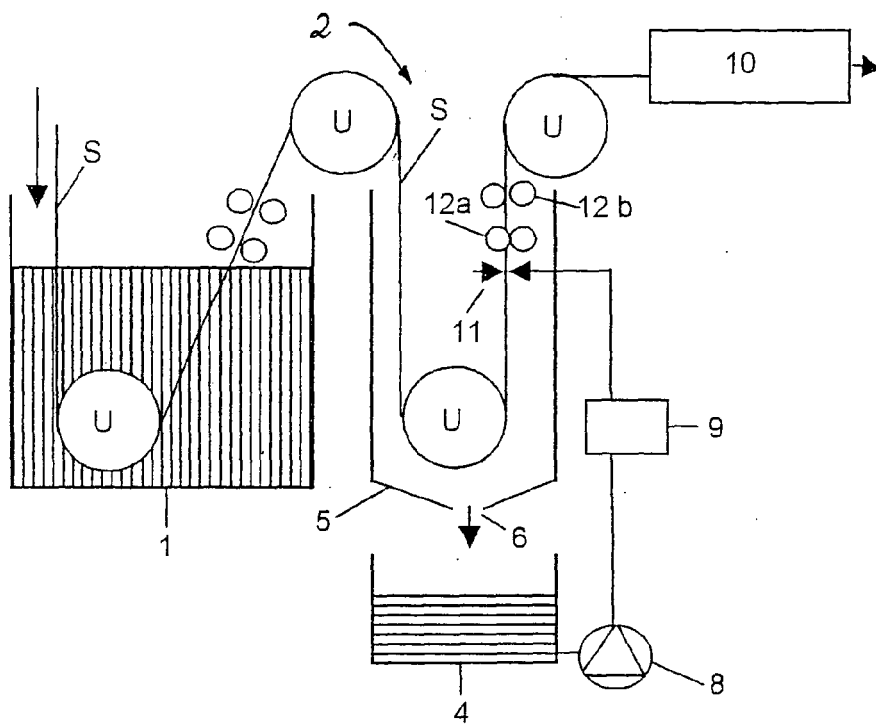
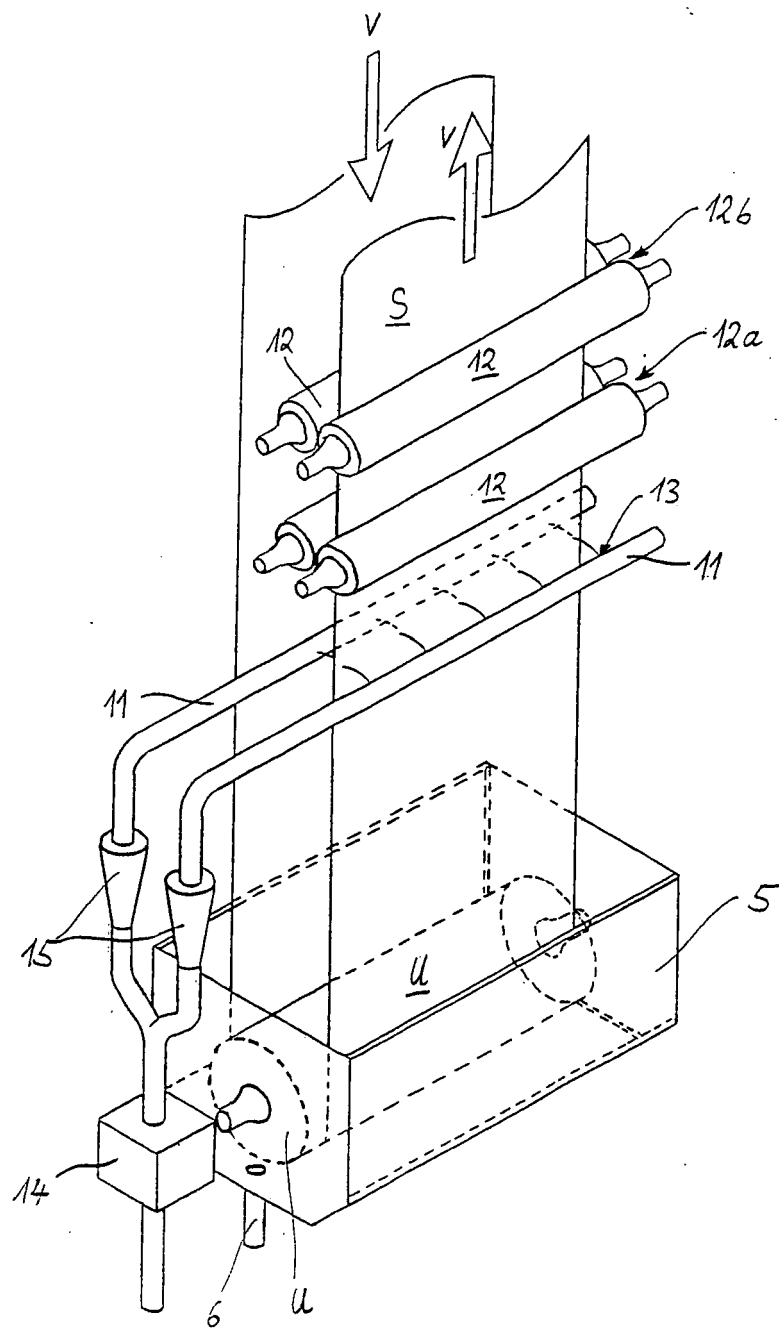


Fig. 2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4205819 A [0002]
- DE 4403876 A [0002]
- EP 0932453 A [0002]
- EP 01002143 A [0002]
- EP 01015662 A [0002]
- WO 9967444 A [0002]
- WO 0046312 A [0002]
- EP 01270764 A [0002]