



(11) **EP 2 826 569 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.01.2015 Patentblatt 2015/04

(51) Int Cl.:
B05D 7/00 (2006.01) **C25D 9/06** (2006.01)
C25D 11/34 (2006.01) **C25F 1/06** (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14175621.3**

(22) Anmeldetag: **03.07.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

- **Oberhoffer, Helmut, Dr.**
56727 St. Johann (DE)
- **Kasdorf, Tatjana**
56626 Andernach (DE)
- **Menzel, Gerhard**
56745 Bell (DE)
- **Matusch, Dirk, Dr.**
56567 Neuwied (DE)
- **Götz, Rainer**
53498 Bad Breisig (DE)

(30) Priorität: **16.07.2013 DE 102013107506**

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

(72) Erfinder:

- **Sauer, Reiner, Dr.**
56566 Heimbach-Weis (DE)
- **Marmann, Andrea, Dr.**
54498 Piesport (DE)

(74) Vertreter: **Charrier, Rapp & Liebau**
Patentanwälte
Fuggerstrasse 20
86150 Augsburg (DE)

(54) **Verfahren zur Passivierung von bandförmigem Schwarzblech**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von bandförmigem Schwarzblech, mit folgenden Schritten:

- elektrochemische Behandlung des Schwarzblechs durch Durchleiten des Schwarzblechs durch einen Elektrolyten zur Ausbildung einer inerten Stahloberfläche,
- Spülen des Schwarzblechs,
- Aufbringen einer wässrigen chromfreien Behandlungslösung auf wenigstens eine Oberfläche des Schwarzblechs zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Konversionsschicht und einer Haftschrift für Lacke und organische Beschichtungsmaterialien.

Die erfindungsgemäß behandelten Schwarzbleche zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus und weisen ein gutes Haftvermögen für Lacke und organische Beschichtungen auf und eignen sich daher sehr gut als Ersatz für zinnfreies Stahlblech (TFS bzw. ECCS) und Weißblech zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere Dosen. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Herstellungs- und Passivierungsverfahren für zinnfreies Stahlblech und Weißblech wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren kein umwelt- und gesundheitsgefährdendes Chrom-VI verwendet.

EP 2 826 569 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von bandförmigem Schwarzblech, wobei in einem ersten Schritt durch eine elektrochemische Behandlung des Schwarzblechs eine Inertschicht auf der Schwarzblechoberfläche gebildet wird und in einem weiteren Schritt eine wässrige chromfreie Behandlungslösung auf wenigstens eine Oberfläche des Schwarzblechs zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Konversionsschicht aufgetragen wird, welche außerdem eine Haftschrift für Lacke und organische Beschichtungsmaterialien bildet. Unter Passivierung wird hierbei die gezielte Erzeugung einer Schutzschicht (hier: Konversionsschicht) auf dem Schwarzblech verstanden, welche die Korrosion des Schwarzblechs verhindert oder zumindest stark verlangsamt. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von erfindungsgemäß behandelten Schwarzblechen als Verpackungsstahl.

[0002] Zum Schutz metallischer Oberflächen vor Korrosion sind Verfahren bekannt, in denen die metallische Oberfläche mit einer Beschichtung aus einem anderen, in der Regel unedleren Metall (wie z.B. Zink und Chrom) versehen wird. So ist es z.B. bekannt Stahlbleche mit Zink oder Chrom oder auch mit Zinn (welches allerdings im Vergleich zu Stahl edler ist) zu beschichten. Zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere im Lebensmittelbereich, werden bspw. sehr umfangreich verzinnzte Feinstbleche (Weißbleche) verwendet. Weißbleche zeichnen sich durch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und ein gutes Umformverhalten sowie ihre Schweißbarkeit aus und eignen sich deshalb sehr gut zur Herstellung von Verpackungen, wie z.B. Getränkedosen.

[0003] Um auch die metallische Beschichtung, bspw. die Zinnbeschichtung bei Weißblech, gegen Korrosion zu schützen und einen guten Haftgrund für Lackierungen und Kunststoffbeschichtungen zu erzeugen, werden auf der Oberfläche der metallischen Beschichtung häufig Konversionsschichten aufgebracht.

[0004] Unter Konversionsschichten versteht man nichtmetallische, meist anorganische, sehr dünne Schichten auf einer Metalloberfläche, die in der Regel durch chemische Reaktion einer wässrigen Behandlungslösung mit dem metallischen Untergrund erzeugt werden. Konversionsbeschichtungen gewährleisten insbesondere bei Feinstblechen einen sehr wirksamen Korrosionsschutz, einen guten Haftgrund für Lackierungen und Kunststoffen und sie vermindern Oberflächenreibung und Abrieb.

[0005] In Abhängigkeit vom Substrat unterscheidet man zwischen Eisen-, Zink- oder Mangan-Phosphatieren, elektrolytischem Phosphatieren oder Chromat-, Oxalat- und Anodisierungs-Verfahren. Als sehr wirksamer Korrosionsschutz haben sich chromhaltige Konversionsschichten erwiesen. Bei einer Chromatierung wird die metallische Oberfläche mit einer sauren, Chrom(VI)-Ionen enthaltenden Lösung behandelt, wobei Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert wird. Durch die Behandlung bildet sich auf der Metalloberfläche eine vor Korrosion schützende chromhaltige Konversionsschicht.

[0006] Chrom(VI)-Verbindungen sind allerdings akut toxisch und karzinogen. Für Anwendungen im Automobilbau und in Haushaltsgeräten wurde in der EU bereits die Passivierung von Metalloberflächen mit Chrom(VI)-haltigen Substanzen verboten. Aus diesem Grund wurden im Stand der Technik chromfreie Konversionsschichten entwickelt. So sind bspw. aus der WO 97/40208-A und der EP 2532769 A1 Verfahren zur Erzeugung chromfreier Konversionsschichten auf Zink- bzw. Aluminium-Oberflächen bekannt. In der WO 2008/119675 sind ferner Behandlungslösungen zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten beschrieben, die Oxo-Kationen und Halogen-Komplexionen enthalten, die zu farblosen und leicht irisierenden Konversionsschichten führen.

[0007] Weißblech besitzt hervorragende Eigenschaften als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und wird seit vielen Jahrzehnten zu diesem Zweck hergestellt und verarbeitet. Zinn, welches beim Weißblech die korrosionshemmende Beschichtung darstellt, ist allerdings aufgrund der weltweiten Verknappung der Ressource zu einem relativ wertvollen Material geworden. Als Alternative zu Weißblech sind insbesondere zur Verwendung als Verpackungsstahl aus dem Stand der Technik elektrolytisch mit Chrom beschichtete Stahlbleche bekannt, welche als Zinn-freies Stahlblech ("Tin Free Steel", TFS) oder als "Electrolytic Chromium Coated Steel (ECCS)" bezeichnet werden. Diese zinnfreien Stahlbleche zeichnen sich einerseits durch eine gutes Haftvermögen für Lacke oder organische Schutzbeschichtungen (bspw. aus PP oder PET) aus, weisen andererseits bei der Durchführung des Beschichtungsverfahrens aufgrund der toxischen und gesundheitsgefährdenden Eigenschaften der zur Beschichtung verwendeten Chrom-VI-haltigen Materialien allerdings erhebliche Nachteile auf.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines chromfreien Verpackungsstahls, welcher als Ersatz für zinnfreies Stahlblech (TFS bzw. ECCS) und als Ersatz für Weißblech geeignet ist und insbesondere sowohl hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit als auch bezüglich des Haftvermögens für Lacke oder organische Beschichtungen vergleichbar mit Weißblech oder zinnfreiem Stahlblech sein soll.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Passivierung von bandförmigem Schwarzblech mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Gemäß diesem Verfahren wird ein unbeschichtetes Schwarzblech in Bandform verwendet und dessen Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt durch eine elektrochemische Behandlung inertisiert, anschließend mit Wasser oder einer anderen Spülflüssigkeit gespült und schließlich in einem weiteren Schritt mit einer korrosionsstabilen Konversionsbeschichtung beschichtet, indem auf wenigstens eine Oberfläche des Schwarzblechs eine wässrige chromfreie Behandlungslösung aufgebracht wird.

[0010] Weitere besondere Ausführungsformen des Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0011] Zum Einsatz kommt bevorzugt kaltgewalztes, ge­glühtes und nachgewalztes bzw. dressiertes Stahlband aus einem unlegierten Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 20 - 1000 ppm. Zweckmäßig hat das Stahlband (Schwarzblech) folgende Eigenschaften:

- Festigkeit: 300-1000 MPa
- Bruchdehnung: 1-40 %
- Dicke: 0,05-0,49 mm
- Oberflächen-Rauheit: 0,1 - 1 μm

[0012] Bei dem Stahl kann es sich bspw. um einen ferritischen Stahl oder auch um einen mehrphasigen Stahl handeln, der mehrere Gefügebestandteile aufweist, insbesondere Ferrit, Martensit, Bainit und/oder Restaustenit. Solche mehrphasigen Stähle zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit von mehr als 500 MPa bei gleichzeitig guter Bruchdehnung von mehr als 10% aus. Im Hinblick auf die vorgesehene Verwendung des erfindungsgemäß behandelten Schwarzblechs als Verpackungsstahl werden bevorzugt die in der DIN EN 10202:2001: "Kaltgewalzte Verpackungsblecherzeugnisse (elektrolytisch verzinkt und verchromt)" definierten Güten des Stahlblechs eingehalten. In dieser Norm sind u.a. Analyse und mechanische Kennwerte des Stahls definiert. Die Güten liegen insbesondere zwischen TS230 (weiche Haubenofengüte, Streckgrenze 230 MPa) bis TH620 (DO, 620MPa).

[0013] Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird das in Bandform vorliegende Schwarzblech mit einer Bandgeschwindigkeit von bevorzugt mehr als 200 m/min und bis zu 750 m/min bewegt. Zunächst erfolgt ein Schritt zur Bildung einer Inertschicht auf der Oberfläche des Schwarzblechs durch eine elektrochemische Behandlung. Zur Vorbereitung der elektrochemischen Behandlung wird das bewegte Schwarzblechband zunächst in einem ggf. erforderlichen Vorbehandlungsschritt gereinigt und insbesondere entfettet, danach gespült, gebeizt und wiederum gespült. Dies ist ggf. erforderlich, weil das kaltgewalzte und rekristallisationsgeglühte Schwarzblech in der Regel nach dem Rekristallisationsglühen nachgewalzt bzw. dressiert wird, wobei bspw. beim Nassnachwalzen mit einer Wasser-Öl-Suspension oder auch beim Trockennachwalzen die Schwarzblechoberflächen durch Öl, Eisenabrieb, Seifen und andere Verschmutzungen kontaminiert werden. Diese Kontamination wird durch den (optionalen) Vorbehandlungsschritt beseitigt.

[0014] Hierfür wird das Schwarzblech in einen Reinigungstank mit einer alkalischen Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösung geleitet. Die Konzentration des alkalischen Entfettungsmittels liegt bevorzugt zwischen 20 und 100 g/l bei Badtemperaturen von 20 - 70 °C. Eine Entfettung des Schwarzblechs erfolgt zweckmäßig in zwei Schritten, wobei in einem ersten Schritt ein Tauchverfahren und im zweiten Schritt ein elektrolytisches Verfahren mit Stromdichten von 2 bis 30 A/dm² durchgeführt wird. Nach dem Entfetten wird jede Bandseite des Schwarzblechs bspw. durch eine Dreifachkaskadenspüle mit jeweils 10-30 m³/h Wasser gespült. Ein Entfernen von Oxidresten kann erforderlichenfalls durch Einleiten des Schwarzblechbands in weitere Reinigungstanks mit einer Salz- oder Schwefelsäurebeize mit einer Konzentration von bspw. 10 bis 120 g/l in zwei aufeinanderfolgenden Tauchgängen erfolgen, gefolgt von einer Tauchspüle mit einem Tauchgang. Die Temperaturen der Beizlösung und des Spülwassers liegen typisch zwischen 20 und 60°C.

[0015] Nach der Vorbehandlung wird eine homogene, dichte, inerte Stahloberfläche mittels elektrochemischer Behandlung durch Durchleiten des Schwarzblechbands durch einen Elektrolyten erzeugt. Der Elektrolyt ist vorzugsweise alkalisch. Die elektrochemische, bevorzugt alkalische Behandlung des Schwarzblechs dient zur Inertisierung sowie zur Vergleichmäßigung der Oberflächeneigenschaften des Stahlbandes vor dem Auftragen der Konversionsschichtung.

[0016] In dem Verfahrensschritt der elektrochemischen Behandlung wird das Schwarzblechband mit der Bandgeschwindigkeit durch ein Elektrolytbad durchgeführt und dabei als Anode geschaltet bei einer bevorzugten Stromdichten von 2-30 A/dm². Bei dem Elektrolyten handelt es sich bspw. um eine Natriumhydroxid-Lösung mit einer bevorzugten NaOH-Konzentration von 20-100 g/l, und insbesondere um ein Natriumhydroxid-Bad mit einer 3%-igen NaOH-Lösung. Es kann als Elektrolyt bspw. auch eine Soda-Lösung, insbesondere eine 5%-ige Natriumcarbonat-Lösung (Na₂CO₃) verwendet werden. Die Badtemperaturen des Elektrolysebads werden dabei zweckmäßig zwischen 20 und 80°C gehalten.

[0017] Nach der elektrochemischen Behandlung wird das Schwarzblech mit Wasser gespült. Das Spülen kann durch Eintauchen des Bands in einen Wassertank oder durch Abspritzen mit Wasser erfolgen. Bevorzugt wird dafür vollentsalztes (VE), deionisiertes Wasser, Osmosewasser oder destilliertes Wasser mit Temperaturen von 20 - 60 °C verwendet. Es können jedoch auch unbehandeltes Trinkwasser oder andere Spülflüssigkeiten verwendet werden. Nach dem Spülen wird das Schwarzblech getrocknet.

[0018] Schließlich wird in einem abschließenden Schritt auf wenigstens eine Oberfläche des Schwarzblechs eine Konversionsschicht aufgetragen, indem eine wässrige chromfreie Behandlungslösung auf die zuvor in der elektrochemischen Behandlung inertisierte Oberfläche des Schwarzblechs appliziert wird.

[0019] Die Konversionsbeschichtung wird dabei zweckmäßig in einem No-rinse-Verfahren aufgebracht, das heißt ein Spülen nach Erzeugen der Konversionsschicht unterbleibt. Die wässrige chromfreie Behandlungslösung, welche die Konversionsbeschichtung ausbildet, wird dabei bspw. mit einer Auftragsvorrichtung auf die Oberfläche des Schwarz-

blechs aufgebracht, welche einen Rollcoater, einen Rotationssprüher oder Sprühdüsen umfasst.

[0020] Bevorzugt wird zur Applizierung der wässrigen Behandlungslösung eine Auftragsvorrichtung mit einem Rotationssprüher verwendet. Vor der Applikation der Behandlungslösung sollte die Oberfläche des Schwarzblechs, auf welche die Konversionsschicht aufgebracht werden soll, möglichst sauber und trocken sein. Deshalb wird zumindest die mit der Konversionsschicht zu beschichtende Oberfläche des Schwarzblechs mit einer Trocknungsvorrichtung, z.B. mit einem Air Knife, getrocknet. Mit diesem Air-Knife wird ein laminarer Heißluftstrom auf die Oberfläche des sich bewegenden Bands aufgeblasen, so dass störende Fremdpartikel von der Stahlbandoberfläche abgeblasen und die Stahlbandoberfläche getrocknet wird.

[0021] Der Rotationssprüher weist mehrere quer zur Bandlaufrichtung nebeneinander angeordnete Sprührotoren auf, denen die wässrige Behandlungslösung zugeführt wird und welche von einem Antrieb in Rotation versetzt werden, um die wässrige Behandlungslösung zentrifugalkraftbedingt in Form eines feinen Sprühstrahls auf die oder jede Oberfläche des Bands zu sprühen und dort einen Nassfilm der wässrigen Lösung auszubilden. Nach dem Auftragen des Nassfilms der wässrigen Behandlungslösung wird diese mittels angetriebener Glättrollen auf der Oberfläche des Schwarzblechs vergleichmäßig. Die Glättrollen sind dabei zweckmäßig in Bezug auf die Schwarzblechoberfläche(n) so angeordnet, dass sie nur wenig Druck auf den Nassfilm der wässrigen Behandlungslösung ausüben und keine oder allenfalls einen minimalen Anteil der applizierten Behandlungslösung von der Oberfläche abquetschen. Die Menge der mit dem Rotationssprüher aufgesprühten Behandlungslösung wird entsprechend so angepasst, dass kein Überschuss auf der Schwarzblechoberfläche entsteht. Dadurch entfällt eine sonst notwendige Entsorgung oder Aufbereitung des überschüssigen Anteils der Behandlungslösung. Nach der Vergleichmäßigung des aufgesprühten Nassfilms wird dieser getrocknet, so dass eine Trockenauflage der Behandlungssubstanz auf der oder den behandelten Schwarzblechoberflächen verbleibt. Zweckmäßig beträgt die Trockenauflage der Behandlungslösung nach dem Trocknen zwischen 1 und 50 mg/m² und sie liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 30 mg/m². Die den Sprührotoren des Rotationssprühers pro Zeiteinheit zugeführte Menge der wässrigen Behandlungslösung wird zweckmäßig an die Bandgeschwindigkeit angepasst. Dadurch kann gewährleistet werden, dass nur die genau benötigte Menge an frischer Behandlungslösung in der entsprechenden Konzentration mit dem Rotationssprüher als Nassfilm auf dem Schwarzblechband aufgebracht wird. So kann bspw. eine konstante Auflage des Nassfilms im Bereich von 2 ml/m² bis 8 ml/m² und bevorzugt von ca. 5 ml/m² pro Bandseite unabhängig von der Bandgeschwindigkeit eingestellt werden.

[0022] Nach dem Applizieren des Nassfilms der Behandlungslösung wird das Band durch einen Bandtrockner geführt, um den Nassfilm zu trocknen. Nach dem Trocknen verbleibt auf der Oberfläche des Schwarzblechs pro Seite eine Trockenauflage der so ausgebildeten Konversionsschicht von 2 mg/m² bis 30 mg/m². Die gewünschte Trockenauflage der Konversionsschicht lässt sich dabei durch die dem Rotationssprüher pro Zeiteinheit zugeführte Menge der Behandlungslösung einstellen.

[0023] Ein Vorteil dieser Art der Applikation besteht darin, dass immer nur frische Behandlungslösung verwendet wird und diese nicht durch Kontakt und Rezyklieren mit dem Stahlband durch Eisenablösung kontaminiert werden kann. Außerdem hat sich gezeigt, dass das Verfahren sehr wirtschaftlich ist, da nur die genau benötigte Menge appliziert wird und kein Überschuss benötigt wird, wodurch überschüssige Behandlungslösung nicht mehr aufgesammelt werden muss. Dadurch kann verhindert werden, dass nachzubehandelnde Abwässer entstehen.

[0024] Alternativ dazu kann der Auftrag der Behandlungslösung auch über Rollcoater durch einen Walzenauftrag - ebenfalls auf eine vorher getrocknete Schwarzblechoberfläche - erfolgen. Rollcoater werden bevorzugt im unteren Geschwindigkeitsbereich der Bandgeschwindigkeit und insbesondere bei Geschwindigkeiten von weniger als 200 m/min eingesetzt. Alternativ kann die Applikation auch durch Aufsprühen der Behandlungslösung oder durch Eintauchen des Bands in einen Bad mit der Behandlungslösung erfolgen. Da dabei die Behandlungslösung im Überschuss auf das Schwarzblech aufgebracht wird, ist es zur Erzielung einer vorbestimmten gewünschten Auflage der Konversionsschicht erforderlich, den überschüssigen Anteil des Nassfilms bspw. mittels Quetschrollen abzuquetschen, wobei dies "nass in nass" erfolgen kann. Bei diesem Verfahren wird die Lösung allerdings nicht geschwindigkeitsunabhängig konstant gleich appliziert und die Behandlungslösung kann außerdem durch Eisen kontaminiert werden und muss dann erneuert und nach Überschreiten einer Kontaminationsschwelle entsorgt werden.

[0025] Der mit den beschriebenen Applikationsverfahren aufgebrauchte Nassfilm der Behandlungslösung wird schließlich zur Ausbildung einer trockenen Konversionsschicht getrocknet. Dies kann bspw. durch Durchführen des Schwarzblechs durch einen Trocknungsofen erfolgen, in dem Nassfilm mittels Heißluft oder IR-Strahlung getrocknet wird. Das Trocknen erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 50 - 250° C. Abschließend wird die Oberfläche der trockenen Konversionsschicht mit Dioctylsebacat (DOS), Acetyltributylcitrat (ATBC), Butylstearat (BSO) oder Polyalkylenglykol, insbesondere Polyethylenglykol (PEG, vorzugsweise mit einer Molmasse von 6000 g/mol), oder Kombinationen davon eingeölt bzw. nachbehandelt. Eine Nachbehandlung durch Einölung mit DOS, ATBC, BSO oder PEG erfolgt zweckmäßig elektrostatisch mit handelsüblichen Einölnern wie bei ECCS oder Weißblech, oder auch mittels eines Rotationssprühers.

[0026] Die zur Konversionsbeschichtung verwendete wässrige Behandlungslösung beinhaltet bevorzugt mindestens eine der folgenden Substanzen:

- metallische Bestandteile: ausgewählt aus Ti, Zr, Mn, Zn, P und Kombinationen davon;
- organische Bestandteile: ausgewählt aus Polyacrylat, Polycarboxylat und Kombinationen davon.

Metallische und organische Bestandteile können wiederum kombiniert sein.

[0027] Die Behandlungslösung enthält weiterhin wenigstens einen Haftvermittler für Lacke oder organische Beschichtungsmaterialien, wobei der Haftvermittler insbesondere Bestandteile von Maleinsäure, Isophthalsäure und Cyclohexandimethanol (CHDM) oder Kombinationen davon enthält. Als besonders geeignete Haftvermittler haben sich Zusammensetzungen erwiesen, die Polyethylenterephthalat (PET) oder Polycyclohexylendimethylenterephthalat (PCT), enthalten, wie z.B. glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PET-G, welches weniger als ca. 30% CHDM enthält) oder PCTG (welches mehr als ca. 30% CHDM enthält).

[0028] Die Auflagen betragen 1 bis 50 mg/m² für die jeweiligen Substanzen.

[0029] Nachstehend sind einige ausgewählte im Handel befindliche Mittel angeführt, die zur Erzeugung von Konversionsbeschichtungen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind.

Handelsname	Wesentlicher chemischer Bestandteil	Hersteller/Lieferant
-	Polycarboxylate	BASF®
EFKA® 4560	modifizierte Polyacrylate	BASF®
-	Ti, Zn, Mn Phosphat	Henkel®
Granodine® 1456	Ti, Zr	Henkel®
GTP 10861 Gardo® TP	Zn Phosphate Ti	Chemetall®
GB X4744A Gardobond® (Chemetall®)	Mn, Ti, Zr	Chemetall®
GB X4591 A1	Ti, Zr	Chemetall®
GB X4744	Ti, Zr	Chemetall®

[0030] Bevorzugte Behandlungslösungen zur Erzeugung der Konversionsschichten können beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

a) eine wässrige Lösung, die Aluminiumfluorozirkonat mit einem Molverhältnis von Al : Zr : F von (0,15 bis 0,67): 1: (5 bis 7) enthält, wobei die Gesamt-Konzentration von Al + Zr + F 0,1 bis 2,0 g/l beträgt und der pH-Wert auf weniger als 5, vorzugsweise 3 bis 5 eingestellt ist.

b) eine wässrige Lösung, die im Wesentlichen enthält:

- 0,2 bis kleiner 10 g/l Zinkionen,
- 0,5 bis 25 g/l Manganionen und
- 2 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅,

wobei das Zink : Mangan - Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten wird.

c) eine wässrige Lösung, die Zink und Mangan enthält, mit Zink im Bereich von 0,05 bis 5 g/l, Mangan im Bereich von 0,075 bis 5,2 g/l sowie Kupfer im Bereich von 0,008 bis 0,05 g/l und/oder insgesamt 0,002 bis 0,5 g/l an Hexafluoridkomplexen von Bor, Aluminium, Titan oder/und Zirkonium, berechnet als F₆.

d) eine wässrige Lösung mit mindestens einem Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält, und mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis 0,3 µm Durchmesser, wobei das Polymer aus mindestens einem Kunstharz auf der Basis von Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Derivate, Copolymere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate ausgewählt ist und die anorganische Verbindung in Partikelform aus mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Siliciums, Titans, Zinks oder/und Zirkoniums ausgewählt ist.

oder

e) eine wässrige Lösung mit

i) mindestens einem organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes

Polymer enthält, das ein Kunstharz auf der Basis von Polyacrylsäure, Polyacrylat oder/und Polyethylen-Acrylsäure ist oder ein Kunstharzgemisch oder/und ein Mischpolymerisat mit einem Gehalt an Kunstharz auf der Basis von Acrylat bzw. Polyacryl, darstellt und

ii) einem Gehalt an Kationen oder/und Hexa- oder Tetrafluorokomplexen von Kationen ausgewählt aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Silicium, Aluminium und Bor im Bereich von 0,2 bis 30 g/l bezogen auf den Gehalt des elementaren Metalls.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne größeren Installationsaufwand in eine vorhandene Beschichtungsanlage, z.B. in eine Bandbeschichtungsanlage zur Herstellung von ECCS (bzw. TFS) integriert werden. Die Bandgeschwindigkeit beträgt in solchen Bandbeschichtungsanlagen typischerweise 80 - 600 m/min.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt die Vorteile einer chromfreien und damit umweltschonenden und nicht gesundheitsgefährdenden sowie kostengünstigen Beschichtung auf herkömmlichem Schwarzblech, insbesondere im Fein- und Feinstblech-Dickenbereich. Zudem wird durch das gewählte Applikationsverfahren (No-Rinse-Verfahren) zum Auftragen der Konversionsschicht durch Wegfall der Schlusspülung eine wirksame Kosten- und Energieersparnis erzielt werden. Insbesondere durch die Kombination von anorganischer Passivierung und polymerhaltiger Dünnschichtbeschichtung werden zusätzlich Vorteile erzielt. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Schwarzbleche eignen sich hervorragend zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere von Dosen, und können daher die herkömmlich als Verpackungsstahl verwendeten Weißbleche und zinnfreien Stahlbleche (TFS bzw. ECCS) ersetzen. Diese Schwarzbleche sind hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit vergleichbar mit Weißblech und weisen ähnlich gute Hafteigenschaften für Lacke und Kunststoffbeschichtungen, bspw. aus PP oder PET, auf wie zinnfreie Stahlbleche (TFS bzw. ECCS).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Passivierung von bandförmigem Schwarzblech, mit folgenden Schritten:

- elektrochemische Behandlung des Schwarzblechs durch Durchleiten des Schwarzblechs durch einen Elektrolyten zur Ausbildung einer inerten Stahloberfläche,
- Spülen des Schwarzblechs,
- Aufbringen einer wässrigen chromfreien Behandlungslösung auf wenigstens eine Oberfläche des Schwarzblechs zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Konversionsschicht und einer Haftschrift für Lacke und organische Beschichtungsmaterialien.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Schwarzblech vor der elektrochemischen Behandlung zunächst entfettet, anschließend gespült, gebeizt und wiederum gespült wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Schwarzblech nach dem Aufbringen der Behandlungslösung getrocknet wird, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 50°C und 250°C, um eine Trockenauflage der Behandlungslösung auf der Schwarzblechoberfläche auszubilden.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die elektrochemische Behandlung durch Durchleiten des Schwarzblechs durch einen alkalischen Elektrolyten unter Schaltung des Schwarzblechs als Anode erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Konversionsschicht durch Aufbringen der wässrigen Behandlungslösung im No-Rinse-Verfahren aufgetragen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die wässrige Behandlungslösung entweder ohne Überschuß mit einem Rotationsprüher auf das Schwarzblech appliziert oder im Überschuß mit einem Rollcoater oder Sprühdüsen aufgebracht und anschließend die überschüssige Behandlungslösung mit Abquetschrollen abgequetscht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei die Trockenauflage der Behandlungslösung nach dem Trocknen mit DOS, ATBC, BSO oder einem Polyalkylenglykol, insbesondere Polyethylenglykol (PEG), nachbehandelt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei die Trockenauflage der Behandlungslösung zwischen 1 mg/m² und 50 mg/m² beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Schwarzblech mit einer Bandgeschwindigkeit von

wenigstens 200 m/min bewegt wird.

- 5
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Schwarzblech um ein kaltgewalztes, geglühtes und nachgewalztes, insbesondere ferritisches oder mehrphasiges Stahlblech mit einem Kohlenstoffgehalt von 20 bis 1.000 ppm handelt.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Temperatur des Elektrolyten bei der elektrochemischen Behandlung des Schwarzblechs zwischen 20 und 50°C liegt.
- 10
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Stromdichte bei der elektrochemischen Behandlung des Schwarzblechs zwischen 2 und 10 A/dm² liegt.
13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die wässrige Behandlungslösung chromfrei ist und mindestens einen der folgenden Bestandteile enthält:
- 15
- metallische Bestandteile: ausgewählt aus Ti, Zr, Mn, Zn, P und Kombinationen davon;
 - organische Bestandteile: ausgewählt aus Polyacrylat, Polycarboxylat und Kombinationen davon.
- 20
14. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung wenigstens einen Haftvermittler für Lacke oder organische Beschichtungsmaterialien enthält, wobei der Haftvermittler insbesondere Bestandteile von Maleinsäure, Isophthalsäure und Cyclohexandimethanol (CHDM) oder Kombinationen davon aufweist.
- 25
15. Verwendung eines nach einem Verfahren gemäß der voranstehenden Ansprüche behandelten Schwarzblechs, mit einer chromfreien Konversionsschicht auf wenigstens einer Oberfläche des Schwarzblechs, als Verpackungsstahl zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere Dosen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 17 5621

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 060 032 A2 (CORUS UK LTD [GB]) 20. Dezember 2000 (2000-12-20)	1,3,4,6,7,9-15	INV. B05D7/00 C25D9/06 C25D11/34 C25F1/06 C23C22/78
Y	* Seite 9, Absätze 1, 4 * * Seite 4, Absatz 3 - Seite 5, Absatz 3 * * Seite 1, Absatz 1-2 * * Seite 3, Absätze 2,5 *	5,8	
X	JP S59 89776 A (SUMITOMO METAL IND) 24. Mai 1984 (1984-05-24)	1,2,4,7,9-12,14	
Y	* Seiten 1, 2, 3; Tabelle 1 *	5,6,8,13	
Y	DE 101 61 383 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 22. August 2002 (2002-08-22) * Absätze [0009], [0032], [0044]; Beispiel 1 *	5,6,8,13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B05D C25D C25F C23C
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. Oktober 2014	Prüfer Schmidtbauer, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 17 5621

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-10-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1060032 A2	20-12-2000	AT 218930 T	15-06-2002
		AU 741976 B2	13-12-2001
		AU 3259699 A	20-09-1999
		BR 9908396 A	31-10-2000
		CA 2322533 A1	10-09-1999
		CN 1291918 A	18-04-2001
		DE 69901797 D1	18-07-2002
		DE 69901797 T2	06-03-2003
		EP 1060032 A2	20-12-2000
		ES 2178453 T3	16-12-2002
		GB 2334906 A	08-09-1999
		ID 28089 A	03-05-2001
		PL 343020 A1	30-07-2001
		RU 2220789 C2	10-01-2004
		WO 9944756 A2	10-09-1999

JP S5989776 A	24-05-1984	KEINE	

DE 10161383 A1	22-08-2002	AT 327291 T	15-06-2006
		AU 1500902 A	22-04-2002
		AU 2002215009 B2	25-05-2006
		CA 2426442 A1	08-04-2003
		DE 10161383 A1	22-08-2002
		EP 1330498 A2	30-07-2003
		ES 2265445 T3	16-02-2007
		US 2004054044 A1	18-03-2004
		US 2007190259 A1	16-08-2007
		WO 0231222 A2	18-04-2002
		ZA 200302863 A	13-04-2004
		ZA 200302865 A	13-04-2004

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- WO 9740208 A [0006]
- EP 2532769 A1 [0006]
- WO 2008119675 A [0006]