

(19)



(11)

EP 2 826 569 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.06.2017 Patentblatt 2017/25

(51) Int Cl.:
C23C 22/78 ^(2006.01) **C25D 11/34** ^(2006.01)
C23C 22/05 ^(2006.01) **C23C 22/18** ^(2006.01)
C23C 22/34 ^(2006.01) **C23C 22/73** ^(2006.01)
C23C 22/74 ^(2006.01) **C23C 22/76** ^(2006.01)
C23C 22/83 ^(2006.01) **C23G 1/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14175621.3**

(22) Anmeldetag: **03.07.2014**

(54) Verfahren zur Passivierung von bandförmigem Schwarzblech

Method for passivating strip black iron plate

Procédé de passivation de tôle noire en forme de bande

(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

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.01.2015 Patentblatt 2015/04

(73) Patentinhaber: **ThyssenKrupp Rasselstein GmbH 56626 Andernach (DE)**

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 060 032 DE-A1- 4 416 416
DE-A1- 10 161 383 DE-B3-102005 045 033
JP-A- S5 989 776

• **"Metals Handbook" In: "Metals Handbook", 1 January 1985 (1985-01-01), American Society for Metals, Ohio, XP055219111, ISBN: 978-0-87170-188-6 page IN13, * page IN13 ***

EP 2 826 569 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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. Die JP 59089776-A zeigt ein Verfahren zur Vorbehandlung eines Stahlbands in einem kontinuierlichen Bandglühverfahren vor einer Konversionsbeschichtung mit einer phosphathaltigen Behandlungslösung, wobei das Stahlband zunächst in einem Banddurchlaufofen gegläht, danach mit Wasser oder Wasserdampf gekühlt, optional gebeizt und gespült und anschließend in einem Elektrolyten unter Schaltung des Stahlbands als Anode elektrochemisch behandelt wird, um eine für das Applizieren der phosphathaltigen Behandlungslösung geeignete Oberfläche zu erzeugen. Die EP 1 060 032 A2 zeigt ein kontinuierliches Verfahren zur Vorbehandlung von Schwarzblech als Verpackungsstahl wobei ein kaltgewalztes, geglähtes Schwarzblech in alkalischer NaOH-Lösung elektrolytisch gereinigt wird und danach auf das Schwarzblech eine wässrige Konversionsbehandlungslösung mit Phosphat mittels Sprühen oder Rollcoater aufgebracht wird.

[0005] In Abhängigkeit vom Substrat unterscheidet man beim Aufbringen von Konversionsschichten 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.

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. Verfahren zur Erzeugung chromfreier Konversionsschichten auf metallischen Oberflächen, insbesondere von metallischen Legierungen wie Stahl sowie von Zink- bzw. Aluminium-Oberflächen sind bekannt, bspw. aus der WO 97/40208-A und der EP 2532769 A1. Die DE 10161383 A1 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung metallischer Oberflächen mit wässrigen Behandlungslösungen, die frei von Chrom(VI)-Verbindungen sind und einen organischen Filmbildner aus einem Polymermaterial, Kationen oder Fluorokomplexe von Kationen aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor sowie eine organische Verbindung in Partikelform enthalten, wobei die wässrige Behandlungslösung bspw. in einem no-rinse-Verfahren direkt auf die metallische Oberfläche oder auf eine auf der metallischen Oberfläche sitzende Oxid-/Hydroxidschicht appliziert wird. In der WO 2008/119675 sind Behandlungslösungen zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten beschrieben, die Oxo-Kationen und Halogen-Komplexionen enthalten, die zu farblosen und leicht irisierenden Konversionsschichten führen.

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.

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.

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 aus einem kaltgewalzten, geglühten und nachgewalzten Stahlband mit einem auf das Gewicht bezogenen Kohlenstoffgehalt von 20 bis 1000 ppm verwendet und mit einer Bandgeschwindigkeit von wenigstens 200 m/min durch eine Bandbeschichtungsanlage bewegt, wo das Stahlband in einem Vorbehandlungsschritt geeinigt und entfettet wird, indem das Stahlband mit der Bandgeschwindigkeit durch einen Reinigungstank mit einer alkalischen Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösung geleitet und anschließend gespült wird. Danach wird die Oberfläche des Stahlbands in einem ersten Verfahrensschritt durch eine elektrochemische Behandlung inertisiert, indem das Stahlband mit der Bandgeschwindigkeit durch einen alkalischen Elektrolyten bei Stromdichten von 2 bis 30 A/dm² unter Schaltung des Stahlbands als Anode durchgeleitet wird, wobei es sich bei dem Elektrolyten um eine Natriumhydroxid- oder Soda-Lösung handelt, welche auf Temperaturen zwischen 20 und 80°C gehalten wird. Anschließend wird das Stahlband mit Wasser oder einer anderen Spülflüssigkeit gespült, getrocknet und schließlich in einem weiteren Schritt mit einer korrosionsstabilen Konversionsbeschichtung beschichtet, indem auf wenigstens eine Oberfläche des Schwarzblechs in einem no-rinse-Verfahren eine wässrige chromfreie Behandlungslösung aufgebracht wird, welche als Wesentliche chemische Bestandteile Titan und Zirkonium oder Titan, Zirkonium und Mangan oder Titan, Zink und Phosphate oder Titan, Zink, Mangan und Phosphate enthält.

[0006] Weitere besondere Ausführungsformen des Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0007] Zum Einsatz kommt kaltgewalztes, geglühtes und nachgewalztes bzw. dressiertes Stahlband aus einem Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 20 - 1 000 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.

[0008] 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).

[0009] Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird das in Bandform vorliegende Schwarzblech mit einer Bandgeschwindigkeit von mehr als 200 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 Vorbehandlungsschritt gereinigt und insbesondere entfettet, danach gespült, gebeizt und wiederum gespült. Dies ist 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 Vorbehandlungsschritt beseitigt.

[0010] 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 Dreifachskadenspüle 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.

[0011] Nach der Vorbehandlung wird eine homogene, dichte, inerte Stahloberfläche mittels elektrochemischer Behandlung durch Durchleiten des Schwarzblechbands durch einen Elektrolyten erzeugt. Der Elektrolyt ist alkalisch. Die elektrochemische, alkalische Behandlung des Schwarzblechs dient zur Inertisierung sowie zur Vergleichmäßigung der Oberflächeneigenschaften des Stahlbandes vor dem Auftragen der Konversionsschichtung.

[0012] In dem Verfahrensschritt der elektrochemischen Behandlung wird das Schwarzblechband mit der Bandgeschwindigkeit durch ein Elektrolytbad durchgeführt und dabei als Anode geschaltet bei einer Stromdichte von 2-30 A/dm². Bei dem Elektrolyten handelt es sich entweder um eine Natriumhydroxid-Lösung oder um eine Soda-Lösung. Die Natriumhydroxid-Lösung weist dabei bevorzugt eine NaOH-Konzentration von 20-100 g/l auf. Es kann auch ein Natriumhydroxid-Bad mit einer 3%-igen NaOH-Lösung verwendet werden. Als Soda-Lösung kann insbesondere eine 5%-ige Natriumcarbonat-Lösung (Na₂CO₃) verwendet werden. Die Badtemperaturen des Elektrolysebads werden zwischen 20 und 80°C gehalten.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] Die Konversionsschichtung wird dabei in einem No-rinse-Verfahren aufgebracht, das heißt ein Spülen nach Erzeugen der Konversionsschicht unterbleibt. Die wässrige chromfreie Behandlungslösung, welche die Konversionsschichtung ausbildet, wird dabei bspw. mit einer Auftragsvorrichtung auf die Oberfläche des Schwarzblechs aufgebracht, welche einen Rollcoater, einen Rotationssprüher oder Sprühdüsen umfasst.

[0016] 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.

[0017] 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 vergleichmäßigt. 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] Der mit den beschriebenen Applikationsverfahren aufgebrachte Nassfilm der Behandlungslösung wird schließlich zur Ausbildung einer trockenen Konversionsschicht getrocknet. Dies kann bspw. durch Durchführen des Schwarzblechs durch einen Trocknungssofen 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.

[0022] Die zur Konversionsbeschichtung verwendete wässrige Behandlungslösung beinhaltet mindestens die folgenden

- metallischen Bestandteile:

- a. Titan und Zirkonium,
- b. oder Titan, Zirkonium und Mangan,
- c. oder Titan, Zink und Phosphate,
- d. oder Titan, Zink, Mangan und Phosphate;

- Sie kann weiterhinorganische Bestandteile ausgewählt aus Polyacrylat, Polycarboxylat und Kombinationen davon enthalten.

Metallische und organische Bestandteile können wiederum kombiniert sein.

[0023] Die Behandlungslösung kann weiterhin wenigstens einen Haftvermittler für Lacke oder organische Beschichtungsmaterialien enthalten, 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 Polycyclohexyldimethylenterephthalat (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).

[0024] Die Auflagen betragen beispielsweise 1 bis 50 mg/m² für die jeweiligen Substanzen.

[0025] 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®

[0026] 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 P_2O_5 ,
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 F_6 .

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.

[0027] 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.

[0028] 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 Dünnfilmbeschichtung 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 nacheinander ausgeführten Schritten:

- Bereitstellung eines kaltgewalzten, geblühten und nachgewalzten Stahlbands mit einem auf das Gewicht bezogenen Kohlenstoffgehalt von 20 bis 1000 ppm und Durchleiten des Stahlbands durch eine Bandbeschichtungsanlage mit einer Bandgeschwindigkeit von wenigstens 200 m/min,

- Reinigen und Entfetten des Stahlbands, indem das Stahlband mit der Bandgeschwindigkeit durch einen Reinigungstank, mit einer alkalischen Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösung geleitet und anschließend gespült wird,
 - elektrochemische Behandlung des Schwarzblechs durch Durchleiten des Stahlbands mit der Bandgeschwindigkeit durch einen alkalischen Elektrolyten bei Stromdichten von 2 bis 30 A/dm² unter Schaltung des Stahlbands als Anode, zur Ausbildung einer inerten Stahloberfläche, wobei es sich bei dem Elektrolyten um eine Natriumhydroxid- oder Soda-Lösung handelt, welche auf Temperaturen zwischen 20 und 80°C gehalten wird,
 - Spülen und Trocknen des Stahlbands,
 - Aufbringen einer wässrigen chromfreien Behandlungslösung auf wenigstens eine Oberfläche des Stahlbands zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Konversionsschicht und einer Haftschrift für Lacke und organische Beschichtungsmaterialien, indem auf das sich mit der Bandgeschwindigkeit bewegendes Stahlband die wässrige Behandlungslösung in einem no-rinse-Verfahren appliziert wird, wobei die Behandlungslösung als Wesentlichen chemischen Bestandteil enthält:

- a. Titan und Zirkonium,
- b. oder Titan, Zirkonium und Mangan,
- c. oder Titan, Zink und Phosphate,
- d. oder Titan, Zink, Mangan und Phosphate.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Stahlband nach dem Entfetten und vor der elektrochemischen Behandlung zusätzlich noch gebeizt und wiederum gespült wird.

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

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die wässrige Behandlungslösung entweder ohne Überschuß mit einem Rotationsprüher auf das Stahlband appliziert oder im Überschuß mit einem Rollcoater oder Sprühdüsen aufgebracht und anschließend die überschüssige Behandlungslösung mit Abquetschrollen abgequetscht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, wobei die Trockenauflage der Behandlungslösung nach dem Trocknen mit Dioctylsebacat (DOS), Acetyltributylcitrat (ATBC), Butylstearat (BSO) oder einem Polyalkylenglykol, insbesondere Polyethylenglykol (PEG), nachbehandelt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei die Trockenauflage der Behandlungslösung zwischen 1 mg/m² und 50 mg/m² beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Stahlband um ein ferritisches oder mehrphasiges Stahlblech handelt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Temperatur des Elektrolyten bei der elektrochemischen Behandlung des Stahlbands zwischen 20 und 50°C liegt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Stromdichte bei der elektrochemischen Behandlung des Schwarzblechs zwischen 2 und 10 A/dm² liegt.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die wässrige Behandlungslösung weiterhin organische Bestandteile ausgewählt aus Polyacrylat, Polycarboxylat und Kombinationen davon enthält.

11. 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.

Claims

1. Method for passivating black sheet in strip form, with the following steps which are carried out sequentially.

- provision of a cold-rolled, annealed and rerolled steel strip with a carbon content of from 20 to 1000 ppm

related to the weight and passing of the steel strip through a strip coating installation with a strip speed of at least 200 m/min,

- cleaning and degreasing of the steel strip by passing the steel strip at the strip speed through a cleaning tank with an alkaline solution of sodium hydroxide or potassium hydroxide and then rinsing it,

- electrochemical treatment of the black sheet by passing the steel strip at the strip speed through an alkaline electrolyte with current densities of from 2 to 30 A/dm² with the steel strip connected as the anode, to form an inert steel surface, wherein the electrolyte is a solution of sodium hydroxide or soda which is maintained at temperatures of between 20 and 80°C,

- rinsing and drying of the steel strip,

- application of an aqueous chromium-free treatment solution to at least one surface of the steel strip to form a conversion layer protecting against corrosion and an adhesive layer for paints and organic coating materials by applying the aqueous treatment solution to the steel strip moving at the strip speed in a no-rinse process, wherein the treatment solution contains as essential chemical constituent:

- a. titanium and zirconium,
- b. or titanium, zirconium and manganese,
- c. or titanium, zinc and phosphates,
- d. or titanium, zinc, manganese and phosphates.

2. Method according to claim 1, wherein after the degreasing and before the electrochemical treatment the steel strip is additionally pickled and rinsed again.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein after the application of the treatment solution the steel strip is dried, preferably at temperatures of between 50°C and 250°C, in order to form a dry coating of treatment solution on the surface of the steel strip.

4. Method according to claim 3, wherein the aqueous treatment solution is applied to the steel strip either without an excess with a rotation sprayer or applied with an excess with a roll coater or spraying nozzles and then the excess treatment solution is squeezed off with squeezing rollers.

5. Method according to one of claims 3 or 4, wherein after the drying the dry coating of the treatment solution is treated again with dioctyl sebacate (DOS), acetyl tributyl citrate (ATBC), butyl stearate (BSO) or a polyalkylene glycol, in particular polyethylene glycol (PEG).

6. Method according to one of claims 3 to 5, wherein the dry coating of the treatment solution is between 1 mg/m² and 50 mg/m².

7. Method according to one of the preceding claims, wherein the steel strip is a ferritic or multiphase steel sheet.

8. Method according to one of the preceding claims, wherein the temperature of the electrolyte during the electrochemical treatment of the steel strip is between 20 and 50°C.

9. Method according to one of the preceding claims, wherein the current density during the electrochemical treatment of the black sheet is between 2 and 10 A/dm².

10. Method according to one of the preceding claims, wherein the aqueous treatment solution also contains organic constituents selected from polyacrylate, polycarboxylate and combinations thereof.

11. Method according to claim 1, **characterised in that** the treatment solution contains at least one adhesion-promoter for paints or organic coating materials, wherein the adhesion-promoter has in particular constituents of maleic acid, isophthalic acid and cyclohexane dimethanol (CHDM) or combinations thereof.

Revendications

1. Procédé de passivation de tôle noire en forme de bande, avec les étapes suivantes réalisées les unes après les autres :

- la mise à disposition d'une bande d'acier laminée à froid, recuite et laminée à chaud avec une teneur en carbone liée au poids de 20 à 1 000 ppm et le passage de la bande d'acier par une installation de revêtement de bande à une vitesse de bande d'au moins 200 n/min,
 - le nettoyage et le dégraissage de la bande d'acier en ce que la bande d'acier est conduite à la vitesse de bande au travers d'un réservoir de nettoyage contenant une solution d'hydroxyde de sodium ou de calcium alcalin et est ensuite rincée,
 - le traitement électrochimique de la tôle noire par passage de la bande d'acier à la vitesse de bande par un électrolyte alcalin pour des densités de courant de 2 à 30 A/dm² en mettant en circuit la bande d'acier comme anode, pour la réalisation d'une surface d'acier inerte, dans lequel il s'agit pour l'électrolyte d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de soude qui est maintenue à des températures entre 20 et 80 °C,
 - le rinçage et le séchage de la bande d'acier,
 - l'application d'une solution de traitement aqueuse sans chrome sur au moins une surface de la bande d'acier pour la réalisation d'une couche de conversion protégeant de la corrosion et d'une couche adhésive pour des laques et des matériaux de revêtement organiques en ce que la solution de traitement aqueuse est appliquée dans un procédé sans rinçage sur la bande d'acier se déplaçant à la vitesse de bande, dans lequel la solution de traitement contient comme constituant sensiblement chimique :

- a. du titane et du zirconium,
- b. ou du titane, du zirconium et du manganèse,
- c. ou du titane, du zinc et du phosphate,
- d. ou du titane, du zinc, du manganèse et du phosphate.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la bande d'acier est en outre encore décapée et de nouveau rincée après le dégraissage et avant le traitement électrochimique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la bande d'acier est séchée après l'application de la solution de traitement, de préférence à des températures entre 50 °C et 250 °C afin de réaliser une diffusion à sec de la solution de traitement sur la surface de la bande d'acier.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la solution de traitement aqueuse est appliquée sans excédent avec un pulvérisateur rotatif sur la bande d'acier ou est appliquée en excédent avec un élément de revêtement à rouleau ou des buses de pulvérisation et la solution de traitement excédentaire est ensuite écrasée avec des rouleaux d'écrasement.

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, dans lequel la diffusion à sec de la solution de traitement est retraitée après le séchage avec du dioctylsébacate (DOS), acétylcitrate de tributyle (ATBC), stéarate de butyle (BSO) ou un polyalkylène glycol, en particulier polyéthylène glycol (PEG).

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel la diffusion à sec de la solution de traitement est comprise entre 1 mg/m² et 50 mg/m².

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel il s'agit pour la bande d'acier d'une tôle d'acier ferritique ou polyphasée.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température de l'électrolyte se trouve pour le traitement électrochimique de la bande d'acier entre 20 et 50 °C.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la densité de courant se trouve en cas de traitement électrochimique de la tôle noire entre 2 et 10 A/dm².

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution de traitement aqueuse contient en outre des constituants organiques sélectionnés parmi le polyacrylate, le polycarboxylate et des combinaisons de ceux-ci.

11. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution de traitement contient au moins un agent d'adhérence pour des laques ou matériaux de revêtement organiques, dans lequel l'agent d'adhérence présente en particulier des constituants d'acide maléique, acide isophthalique et cyclohexanediméthanol (CHDM) ou des combinaisons de ceux-ci.

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

- JP 59089776 A [0004]
- EP 1060032 A2 [0004]
- WO 9740208 A [0005]
- EP 2532769 A1 [0005]
- DE 10161383 A1 [0005]
- WO 2008119675 A [0005]