



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.03.2015 Patentblatt 2015/11

(51) Int Cl.:
C25D 5/36 (2006.01) **C25D 5/50** (2006.01)
C25D 7/06 (2006.01) **C25D 11/34** (2006.01)
C25D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14171749.6**

(22) Anmeldetag: **10.06.2014**

(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

- **Lommel, Tanja, Dr.**
56567 Neuwied (DE)
- **Sauer, Reiner, Dr.**
56566 Heimbach-Weis (DE)
- **Bannemann, Beate, Dr.**
56179 Vallendar (DE)
- **Diederich, Petra**
56579 Rengsdorf (DE)
- **Liebscher, Benjamin**
56412 Welschneudorf (DE)

(30) Priorität: **09.09.2013 DE 102013109801**

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

(72) Erfinder:
• **Stein-Fechner, Kathleen, Dr.**
56564 Neuwied (DE)

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

(54) **Mit einer Polymerbeschichtung beschichtetes Weißblech und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten einer chromfreien Oberfläche eines verzinnerten Stahlblechs mit einer Polymerbeschichtung, wobei die chromfreie Zinnoberfläche des verzinnerten Stahlblechs zunächst in einem ersten Schritt elektrochemisch oxidiert und auf die oxidierte Zinnoberfläche in einem zweiten Schritt eine Polymerbeschichtung aufgebracht wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein mit einer Polymerbeschichtung aus Polyethylenterephthalat (PET) beschichtetes und chromfrei passiviertes Weißblech, wobei zwischen der Zinnoberfläche des Weißblechs und der Polymerbeschichtung lediglich eine dünne Zinnoxidschicht und ggf. eine Haftvermittlerschicht vorhanden ist, sowie die Verwendung eines solchen Weißblechs zur Herstellung von Verpackungen.

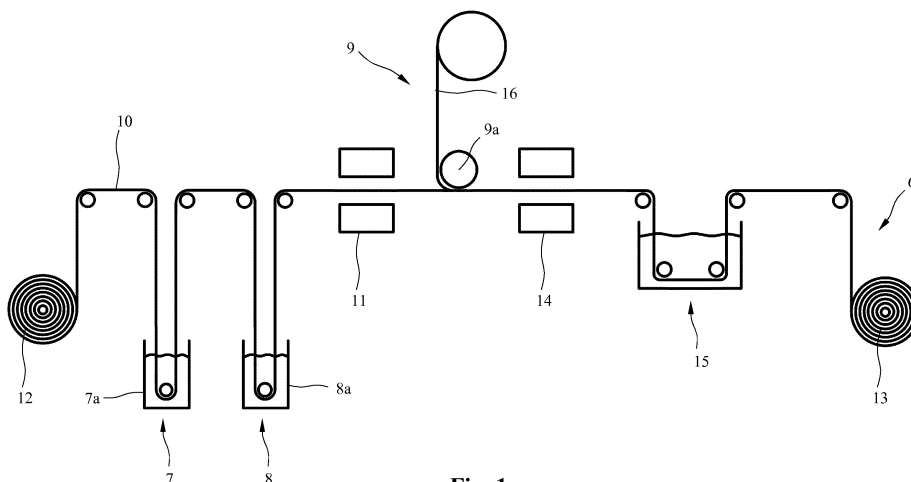


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein mit einer Polymerbeschichtung beschichtetes Weißblech sowie Verfahren zu dessen Herstellung und eine Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren.

[0002] Weißblech ist ein dünnes, kaltgewalztes Stahlblech, dessen Oberfläche mit Zinn beschichtet ist. Das Aufbringen der Zinnbeschichtung auf dem Stahlblech erfolgt in der Regel elektrolytisch. Weißblech wird hauptsächlich zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere von Dosen für Lebensmittel und Tiernahrung, Verpackungen für chemisch-technische Füllgüter, Aerosoldosen, Getränkedosen und für die Herstellung von Teilen für solche Verpackungen wie z.B. Verschlüsse, Laschenbänder, Ventilteller, Dosendeckel und Deckelringe verwendet.

[0003] Weißblech zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit und Stabilität gegen Säuren sowie durch eine gute Umformbarkeit aus. Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen und Getränkedosen, wird die Weißblechoberfläche zusätzlich mit einer Lack- oder einer Polymerbeschichtung versehen, um neben dem Korrosionsschutz durch die Zinnbeschichtung einen zusätzlichen Schutz vor Korrosion zu gewährleisten. Hierfür wird auf das Weißblech beispielsweise eine Kunststoffolie aus Polyethylenterephthalat (PET) oder Polypropylen (PP) aufgetragen. Folienbeschichtetes Weißblech ist insbesondere für die Herstellung von Ventiltellern, Böden von Aerosoldosen, Aufreißdeckel für Dosen sowie tiefgezogene Behälter und Vakuumverschlüsse geeignet.

[0004] Es hat sich allerdings gezeigt, dass beim Umformen von mit PET-Beschichtungen versehenen Weißblechen Spannungsrisse in der PET-Beschichtung entstehen, welche bei Kontakt mit aggressiven und insbesondere säurehaltigen Füllgütern dazu führen, dass die darunter liegende Zinnbeschichtung des Weißblechs angegriffen wird. Auch die Emulsionen von Schmiermitteln, die zur besseren Verarbeitbarkeit auf die Weißblechoberfläche aufgetragen werden, sind für die Rissinitiierung im PET mitverantwortlich und können darüber hinaus in die gebildeten Risse in der PET-Beschichtung eintreten und die Zinnoberfläche des Weißblechs angreifen, was zu einem Haftungsverlust und zu einer Ablösung der PET-Beschichtung von der Weißblechoberfläche führen kann.

[0005] Aus den Veröffentlichungen DE 40 09 839 A1, DE 34 36 412 C2 und EP 664 209 A1 sind verzinnnte Stahlbleche bekannt, die mit einem Polyesterharzfilm, insbesondere aus Polyethylenterephthalat (PET), beschichtet sind. Die Beschichtung der Weißblechoberfläche mit dem Polyesterharzfilm erfolgt dabei durch Aufaminieren einer Polyesterfolie, insbesondere einer PET-Folie, auf die Oberfläche des Weißblechs. Um eine ausreichende Haftung des Polyesterharzfilms auf der Weißblechoberfläche zu gewährleisten, wird auf der Weißblechoberfläche vor dem Aufaminieren des Poly-

esterharzfilms eine chromhaltige Haftschrift aufgebracht, welche beispielsweise durch eine Monolage von hydratisiertem Chromoxid oder durch eine Doppellage von metallischem Chrom mit einer darüberliegenden Lage von hydratisiertem Chromoxid gebildet wird. Ohne diese Haftschrift zwischen der Weißblechoberfläche und dem Polyesterharzfilm würde sich der Polyesterharzfilm, insbesondere ein PET-Film, von dem Weißblech ablösen, insbesondere bei Umformungen in den Verfahren zur Herstellung von Verpackungen oder beim Sterilisieren oder Befüllen der Verpackungen mit heißen Füllgütern. Die für die Herstellung der chromhaltigen Haftschrift verwendeten Chromverbindungen sind jedoch giftig und umweltgefährdend.

[0006] Als alternativer Werkstoff für Weißblech ist aus dem Stand der Technik elektrolytisch verchromtes Stahlblech (Electrolytic Chromium Coated Steel; ECCS) bekannt. Bei diesem Werkstoff, der auch als "Tin-Free Steel (TFS)" bezeichnet wird, handelt es sich um kaltgewalztes Stahlblech, welches elektrolytisch mit einer Beschichtung aus Chrom und Chromoxid versehen worden ist. Die Oberfläche dieses Werkstoffs weist eine gute Haftung für Polymermaterialien auf, wie z.B. für Polyethylenterephthalat oder Polypropylen, und kann daher mit diesen Polymeren beschichtet werden, beispielsweise durch Auflaminieren einer Polymerfolie, um einen zusätzlichen Korrosionsschutz zu ermöglichen. Die Haftung der Polymerbeschichtung auf der Chrom-Oberfläche des ECCS bzw. TFS hält dabei auch starken Umformungen, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Verpackungsbehältern auftreten, sowie Sterilisationsprozessen stand. Mit Polymerbeschichtungen versehene ECCS-Bleche werden deshalb insbesondere in Herstellungsverfahren für Behälter verwendet, in denen starke Verformungen der Bleche erforderlich sind, wie z.B. bei der Herstellung von Ventiltellern für Aerosoldosen, wobei die organische Beschichtung beim ECCS vor der Umformung erfolgt, weil andernfalls starker Werkzeugverschleiß auf tritt.

[0007] Aus der EP 848 664 B1 ist beispielsweise ein durch eine Chrombeschichtung gegen Korrosion geschütztes Stahlband (ECCS bzw. TFS) bekannt, auf dem ein Film aus Polyethylenterephthalat auflaminiert worden ist. Derartige Stahlbleche, welche mit einer Chrombeschichtung gegen Korrosion geschützt sind, erweisen sich jedoch ebenfalls wegen der Toxizität der im Herstellungsprozess verwendeten Chromverbindungen, insbesondere der flüssigen Chromsäure (Chrom VI) des Veredelungsbades, als nachteilig.

[0008] Aus der WO 97/03823-A ist ein korrosionsbeständiges Stahlblech bekannt, welches eine metallische Korrosionsschutzschicht aufweist, bei der es sich bspw. um elektrolytisch aufgetragene Zinn- oder Chrom-/Chromoxidschichten handeln kann, auf denen ein- oder beidseitig ein transparenter Polymerfilm durch Auflaminieren einer Polymerfolie aufgebracht wird. Der Polymerfilm besteht dabei aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylchlorid (PVC) oder aus Polypropylen (PP).

[0009] Zwischen der metallischen Korrosionsschutzschicht des Stahlblechs und dem auflaminierten Polymerfilm ist dabei ein Haftvermittler, insbesondere eine Haftschrift vorgesehen. Zur Herstellung des korrosionsbeständigen Stahlblechs wird ein galvanisch mit einer metallischen Korrosionsschutzschicht beschichtetes und passiviertes Stahlblech mit einer Dicke zwischen 0,05 mm und 0,5 mm verwendet und auf Temperaturen von ca. 160°C erhitzt. Auf das erhitzte Stahlblech wird mittels rotierender Rollen die Polymerfolie auflaminiert. Die Dicke des auflaminierten Polymerfilms liegt zwischen 5 und 100 µm. Die Polymerfolie weist dabei bevorzugt auf einer Seite eine Haftschrift auf, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als das Polymermaterial der Polymerfolie. Der Polymerfilm wird mit der Haftschrift auf die Oberfläche der metallischen Korrosionsschutzschicht des Stahlblechs hin orientiert auflaminiert.

[0010] In diesem Verfahren zum Auflaminieren einer Polymerfolie auf die metallische Korrosionsschutzschicht eines Stahlblechs wird eine spezielle Polymerfolie mit einer Haftschrift verwendet, um die Polymerfolie auf die Oberfläche der Korrosionsschutzschicht des Stahlblechs zu laminieren. Solche Polymerfolien mit einer Haftschrift sind in der Herstellung sehr teuer. Ferner ist die Handhabung solcher Polymerfolien mit einer Haftschrift aufwendiger und die Verfahrensparameter, insbesondere die Temperaturen, müssen beim Auflaminieren innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte gehalten werden, welche durch die Schmelztemperaturen der Polymerfolie und der Haftschrift bestimmt sind. Insbesondere bei verzinnnten Stahlblechen hat sich jedoch gezeigt, dass auf eine Haftschrift nicht verzichtet werden kann, wenn eine ausreichend gute Haftung des Polymerfilms auf der verzinnnten Oberfläche des Stahlblechs gewährleistet werden soll. Auf den Chromoberflächen von ECCS bzw. TFS haften die Polymerfolien dagegen besser, allerdings fallen bei der Herstellung von ECCS wegen der bei der Beschichtung des Stahlblechs verwendeten chromhaltigen Substanzen giftige und umweltschädliche Abfälle an.

[0011] Hiervon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein möglichst vollständig chromfreies Verfahren zur Herstellung eines hochkorrosionsbeständigen Stahlblechs aufzuzeigen. Das mit dem Verfahren hergestellte hochkorrosionsbeständige Stahlblech soll insbesondere für die Herstellung von Verpackungen geeignet sein und auch bei starken Umformungen im Herstellungsprozess und einer Sterilisierung der hergestellten Verpackung keine Beeinträchtigung hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit erleiden.

[0012] Diese Aufgaben werden mit den Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2 sowie durch ein Weißblech mit den Merkmalen des Anspruchs 11 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Verfahren sind in den abhängigen Ansprüchen 3 - 10 aufgezeigt und die abhängigen Ansprüche 12 - 17 stellen bevorzugte Ausführungsformen des Weißblechs dar. Zur Lösung der Aufgabe trägt ferner eine Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren

mit den Merkmalen des Anspruchs 18 bei.

[0013] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Beschichten einer chromfreien Oberfläche eines verzinnnten Stahlblechs (Weißblechs) mit einer Polymerbeschichtung wird die chromfreie Zinnoberfläche des verzinnnten Stahlblechs zunächst in einem ersten Schritt elektrochemisch oxidiert und in einem zweiten Schritt wird auf die oxidierte Zinnoberfläche eine Polymerbeschichtung aufgebracht. Durch die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche wird eine chromfreie Passivierung der Zinnoberfläche gewährleistet, welche ein ungehindertes Anwachsen von Zinnoxid auf der Weißblechoberfläche verhindert. Anders als bei den bekannten Verfahren zur Passivierung von Weißblech gegen das Anwachsen von Zinnoxid auf der Weißblechoberfläche erfolgt die Passivierung der Weißblechoberfläche in dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Verwendung von chromhaltigen Substanzen, insbesondere ohne die Verwendung von giftigen und umweltgefährdenden Chromoxiden. Es wurde in überraschender Weise festgestellt, dass diese chromfreie Passivierung der Weißblechoberfläche durch elektrochemische Oxidation nicht nur ein ungehindertes Anwachsen von Zinnoxid auf der Weißblechoberfläche verhindert, sondern gleichzeitig auch eine gute Haftgrundlage für Polymere bildet. Dadurch kann in dem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens problemlos eine Polymerbeschichtung auf die oxidierte Zinnoberfläche des Weißblechs aufgebracht werden, wobei die oxidierte Zinnoberfläche eine sehr gute Haftung der Polymerbeschichtung ermöglicht. Es hat sich gezeigt, dass die Haftung zwischen der oxidierten Zinnoberfläche und der Polymerbeschichtung auch starken Umformungen standhält, wie sie beispielsweise in Verfahren zur Herstellung von mehrfach tiefgezogenen Dosen oder bei der Herstellung von Ventiltellern auftreten. Die Haftung zwischen der oxidierten Zinnoberfläche und der Polymerbeschichtung hält auch ohne Weiteres einer Sterilisation stand, ohne dass es während der Sterilisation zu einem Ablösen der Polymerbeschichtung von der Weißblechoberfläche kommen kann.

[0014] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines mit einer Polymerbeschichtung beschichteten Weißblechs wird in einem ersten Verfahrensschritt zunächst auf eine oder beide Seiten eines Stahlblechs eine Zinnbeschichtung elektrolytisch abgeschieden. In einem zweiten Schritt erfolgt eine elektrochemische Oxidation der Oberfläche der Zinnbeschichtung und schließlich wird auf die oxidierte Oberfläche der Zinnbeschichtung eine Polymerbeschichtung aufgebracht. Die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche erfolgt dabei bevorzugt unmittelbar und insbesondere innerhalb weniger Sekunden nach dem Abscheiden der Zinnbeschichtung auf das Stahlblech. Die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche erfolgt hierbei bevorzugt auch ohne weitere Zwischenschritte, insbesondere ohne eine Zwischenreinigung oder eine Temperaturbehandlung der Weißblechoberfläche.

[0015] Die elektrochemische Oxidation der Zinnober-

fläche kann insbesondere durch anodische Polarisation des verzinnerten Stahlblechs in einem wässrigen und chromfreien Elektrolyten erfolgen. Beispielweise kann die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche durch Eintauchen des Weißblechs in eine Soda-Lösung (Natriumcarbonatlösung) durchgeführt werden. Dabei bildet sich an der (chromfreien) Zinnoberfläche des Weißblechs eine dünne Zinnoxidschicht aus, welche im Wesentlichen aus vierwertigem Zinnoxid (SnO_2) besteht. Dieses vierwertige Zinnoxid ist gegenüber zweiwertigem Zinnoxid (SnO), welches bei Lagerung von Weißblech in sauerstoffhaltiger Atmosphäre an der Weißblechoberfläche entsteht, wesentlich inerte und verhindert ein ungehindertes Anwachsen einer (zweiwertigen) Zinnoxidschicht auf der Weißblechoberfläche bei Kontakt mit Sauerstoff. Die Dicke der bei der elektrochemischen Oxidation der Weißblechoberfläche entstehenden Oxidschicht aus im Wesentlichen vierwertigem Zinnoxid liegt zweckmäßig im nm-Bereich und ist bevorzugt dünner als 100 nm. Bei der Ausbildung dieser passivierenden Zinnoxidschicht auf der Weißblechoberfläche wird in dem Schritt der elektrochemischen Oxidation bevorzugt eine Ladungsdichte auf der Zinnoberfläche erzeugt, die höchstens 40 C/m^2 beträgt.

[0016] Nach der elektrochemischen Oxidation der Weißblechoberfläche wird diese mit einer Polymerbeschichtung versehen, wobei die Polymerbeschichtung zweckmäßig eine Dicke im Bereich von 10 bis $100 \mu\text{m}$ hat und bevorzugt durch Auflaminieren einer Polymerfolie auf die oxidierte Zinnoberfläche aufgebracht wird. Besonders zweckmäßig ist hierbei die Verwendung einer coextrudierten Kunststoffolie mit einer Polymerschicht und einer Haftvermittlerschicht, welche auf die oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs auf laminiert wird, indem die Haftvermittlerschicht der Kunststoffolie auf die oxidierte Zinnoberfläche aufgelegt und unter Hitzeeinwirkung mittels Laminierwalzen bzw. Laminierrollen auf laminiert wird. Durch die Haftvermittlerschicht wird die an sich schon gute Haftung der Polymerbeschichtung auf der oxidierten Zinnoberfläche des Weißblechs noch erhöht.

[0017] Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, wenn das verzinnerte Stahlblech während des Auflaminierens der Polymerfolie auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der Zinnbeschichtung (232°C) erwärmt wird. Dadurch wird die Zinnbeschichtung des Weißblechs aufgeschmolzen, so dass zumindest die oberflächennahen Bereiche der Zinnbeschichtung des Weißblechs während des Auflaminierens der Polymerfolie im schmelzflüssigen Zustand vorliegen. Dadurch wird die Haftung zwischen der (schmelzflüssigen) Zinnoberfläche des Stahlblechs und der auf laminierten Polymerbeschichtung noch verbessert. Insbesondere kann dadurch auch bei Verwendung von Polymermaterialien der Polymerbeschichtung mit einem Schmelzpunkt von mehr als 232°C oder bei Verwendung von coextrudierten Kunststoffolien mit einer Haftvermittlerschicht, deren Schmelzpunkt größer als 232°C ist, eine ausreichende

Haftung zwischen der Polymerbeschichtung und der Zinnoberfläche des Weißblechs gewährleistet werden. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn das Stahlblech beim Auflaminieren der Polymerfolie auf die verzinnete Oberfläche auf Temperaturen erhitzt wird, die sowohl höher als die Schmelztemperatur des Zinns als auch höher als die Schmelztemperatur des für die Ausbildung der Polymerbeschichtung verwendeten Polymermaterials oder des ggf. vorhandenen Haftvermittlers sind.

[0018] Es ist auch möglich, eine Polymerbeschichtung ohne einen zusätzlichen Haftvermittler auf die oxidierte Zinnoberfläche des Weißblechs aufzubringen. Nur wenn in den nachfolgenden Verarbeitungsprozessen bei der Verarbeitung des erfindungsgemäß hergestellten Weißblechs sehr starke Umformungen vorgenommen werden, ist die Verwendung eines Haftvermittlers zwischen der oxidierten Zinnoberfläche des Weißblechs und der Polymerbeschichtung erforderlich, um ein Ablösen der Polymerbeschichtung bei den Umformschritten zu verhindern.

[0019] Für besondere Anwendungen des erfindungsgemäß hergestellten Weißblechs, in denen hohe Umformraten mit Tiefziehraten von $D/d = \beta = 1,7$ (D = Rondendurchmesser; d = Napfdurchmesser) und höher erforderlich sind, hat sich die Verwendung eines Haftvermittlers zwischen der Polymerbeschichtung und der Zinnoberfläche des Weißblechs als zweckmäßig erwiesen. Als geeignete Haftvermittler haben sich Zwischenschichten erwiesen, die glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG), glykolmodifiziertes Polyzyklohexyldimethylenterephthalat (PCTG) und/oder Isophthalsäure (IPA) oder Gemische davon enthalten.

[0020] Bei dem Polymermaterial der Polymerbeschichtung handelt es sich zweckmäßig um einen thermoplastischen Polyester, insbesondere um Polyethylenterephthalat (PET). Der Schmelzpunkt von Polyethylenterephthalat liegt im Bereich von $260 - 270^\circ\text{C}$. Um beim Aufbringen der Polymerbeschichtung auf die oxidierte Zinnoberfläche eine möglichst gute Haftung zu gewährleisten ist es zweckmäßig, das verzinnerte Stahlblech beim Aufbringen der Polymerbeschichtung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Polyethylenterephthalat zu erwärmen, so dass beim Aufbringen der Polymerbeschichtung sowohl die Zinnoberfläche des Weißblechs als auch zumindest die dem Weißblech zugewandten oberflächennahen Bereiche der Polymerbeschichtung im schmelzflüssigen Zustand vorliegen und dadurch eine innige Materialverbindung eingehen können. Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn das verzinnerte Stahlblech beim Aufbringen der Polymerbeschichtung im Temperaturbereich zwischen 270°C und 290°C und bevorzugt auf ca. 280°C gehalten wird.

[0021] Um beispielsweise beim Auflaminieren einer Polymerfolie auf die oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs mittels Laminierwalzen ein Ankleben der Polymerfolie an den beheizten Laminierwalzen zu verhindern, wird zweckmäßig eine mehrschichtige Kunststoff-

folie zur Ausbildung der Polymerbeschichtung verwendet, welche auf ihrer Oberseite eine Antiblockschicht aufweist. Eine solche Antiblockschicht kann beispielsweise durch eine Siliziumoxid-Schicht auf der Oberseite der Polymerfolie gebildet sein.

[0022] Die erfindungsgemäßen Verfahren können in Bandverzinnungsanlagen durchgeführt werden, wobei ein Stahlband mittels einer Transporteinrichtung mit einer Bandgeschwindigkeit von bevorzugt mehr als 200 m/min und besonders bevorzugt von mehr als 500 m/min durch eine Verzinnungseinrichtung bewegt wird, um eine oder beide Seiten des Stahlbands elektrolytisch mit einer Zinnbeschichtung zu beschichten. Die nachfolgende elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche erfolgt in einer Oxidationseinrichtung bevorzugt durch Durchleiten des verzinnten Stahlbands mit der Bandgeschwindigkeit durch ein Elektrolysebad mit einem wässrigen Elektrolyten, wobei das Stahlband dabei zweckmäßig als Anode geschaltet wird, um die Zinnoberfläche elektrochemisch (anodisch) zu oxidieren. Danach wird auf die oxidierte Zinnoberfläche des laufenden Stahlbands in einer Kunststoffbeschichtungseinrichtung die Polymerbeschichtung aufgebracht, wozu bevorzugt mittels Laminierwalzen ein- oder beidseitig ein Polymerfilm auf die oxidierte Zinnoberfläche auflaminiert wird. Die Verzinnungseinrichtung und die Oxidationseinrichtung sind dabei in Bandlaufrichtung gesehen hintereinander und bevorzugt so nah zueinander angeordnet, dass bei den typischen Bandgeschwindigkeiten von mehr als 200 m/min innerhalb kürzester Zeit und bevorzugt innerhalb weniger Sekunden nach der Zinnbeschichtung die verzinnnte Oberfläche des Stahlbands elektrochemisch oxidiert werden kann.

[0023] Diese und weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Verfahren und des erfindungsgemäßen Weißblechs ergeben sich aus den nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispielen, welche unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen erläutert werden. Die Zeichnungen zeigen:

Fig.1: Schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von mit einer Polymerbeschichtung beschichtetem Weißblech;

Fig. 2: Schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Weißblechs mit einer Polymerbeschichtung ohne Haftvermittlerschicht;

Fig. 3: Schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Weißblechs mit einer Polymerbeschichtung mit Haftvermittlerschicht.

[0024] Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines mit einer Polymerbeschichtung beschichteten Weißblechs ist bevorzugt ein warmgewalztes und un- oder niedriglegiertes Stahlblech

in Bandform (Stahlband) mit geringem Kohlenstoffgehalt von bspw. 20 bis 900 ppm. Die Legierungsbestandteile des Stahls genügen zweckmäßig den Vorgaben des internationalen Standards ASTM A 623-11 (Standard Specification for Tin Mill Products), wodurch eine Verwendung der erfindungsgemäß erzeugten Weißbleche zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen sicher gestellt wird. Grundsätzlich können für das erfindungsgemäße Verfahren alle Stahlsorten verwendet werden, welche eine für die Herstellung von Fein- oder Feinstblechen geeignete Zusammensetzung aufweisen. Das warmgewalzte Stahlband wird zunächst in einer (nicht dargestellten) Beizanlage gebeizt, danach gespült und getrocknet und anschließend in einer Kaltwalzeinrichtung kaltgewalzt. Dabei wird das Stahlband auf eine Dicke von weniger als 1,0 mm (Feinblech) und bevorzugt auf Dicken von 0,1 bis 0,5 mm (Feinstblech) gewalzt. Nach dem Kaltwalzen wird das Stahlband zunächst durch einen Durchlaufglühofen geführt, in dem das Stahlband auf Temperaturen von 550°C bis 700°C erhitzt wird, um den Stahl rekristallisierend zu Glühen. Durch das rekristallisierende Glühen wird die Umformbarkeit des kaltgewalzten Stahlbands wieder hergestellt. Nach dem Rekristallisationsglühen kann das Stahlband in einem Nachwalzwerk dressiert oder nachgewalzt werden, falls zur Erzielung der für die vorgesehenen Verarbeitungszwecke notwendigen Umformeigenschaften erforderlich. Beim Nachwalzen kann ggf. auch eine erforderliche weitere Dickenreduktion des Stahlbands erzielt werden. Nach dem Dressieren oder Nachwalzen erfolgt eine Reinigung des Stahlbands durch eine alkalische elektrolytische Behandlung und durch Beizen mit anschließendem Spülen.

[0025] Anschließend wird das Stahlband 10, wie in **Figur 1** schematisch dargestellt, durch eine Verzinnungseinrichtung 7 geführt. Dabei wird das Stahlband 10 als Endlosband von einer Rolle 12 abgewickelt und durch eine Transporteinrichtung 6 mit einer Bandgeschwindigkeit von bevorzugt mehr als 200 m/min und bis zu 750 m/min durch einen Tank 7a mit einem zinnhaltigen Elektrolyten bewegt und als Kathode zwischen Zinnanoden durchgeführt. Dadurch wird das Zinn der Anoden gelöst und auf dem Stahlband als Zinnbeschichtung abgeschieden. Das Zinn kann dabei in beliebiger Dicke und, falls erforderlich, auf beiden Seiten des Stahlbands 10 abgeschieden werden. Die Dicke der aufgetragenen Zinnschicht liegt regelmäßig zwischen 0,5 g/m² und 12 g/m². Es ist jedoch auch eine Beschichtung des Stahlbands mit dünneren oder mit dickeren Zinnschichten möglich.

[0026] Unmittelbar nach der Beschichtung des Stahlbands mit der Zinnbeschichtung und insbesondere ohne weitere Zwischenschritte wird die Zinnoberfläche des verzinnten Stahlbands 10 in einer Oxidationseinrichtung 8 elektrochemisch oxidiert. Hierfür wird das frisch verzinnte Stahlband 10 bspw. in ein Elektrolysebad mit einem sauren, chromfreien und wässrigen Elektrolyten geleitet und als Anode geschaltet. Dadurch wird die frische Zinnoberfläche des verzinnten Stahlbands 10 anodisch polarisiert. Dabei bildet sich eine Zinnoxidschicht mit ei-

ner Schichtdicke im nm-Bereich auf der Zinnoberfläche des verzinnenden Stahlbands aus, welche im Wesentlichen aus vierwertigem Zinnoxid (SnO_2) besteht. Dieses vierwertige Zinnoxid ist gegenüber zweiwertigem Zinnoxid (SnO), das bei der Lagerung von verzinnenden Stahlblech in einer Sauerstoffatmosphäre entsteht, wesentlich inerte. Durch diese (im Wesentlichen vierwertige und inerte) Zinnoxidschicht, die sich bei der elektrochemischen Oxidation der frisch verzinnenden Oberfläche bildet, wird eine hohe Beständigkeit der verzinnenden Stahlbandoberfläche gegen Korrosion und Reaktion mit Schwefel gewährleistet. Die dünne Zinnoxidschicht aus im Wesentlichen vierwertigem Zinnoxid (SnO_2) verhindert insbesondere ein ungehindertes Anwachsen von weiterem (zweiwertigem) Zinnoxid bei Kontakt der verzinnenden Oberfläche mit Luftsauerstoff.

[0027] Die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche erfolgt bspw. als anodische Oxidation des verzinnenden Stahlbands 10 in Sodalösung, d.h. in einer wässrigen Natriumcarbonatlösung. Das verzinnende Stahlband wird hierfür weiter mit der Bandgeschwindigkeit bewegt und durch ein Elektrolysebad 8a mit einer Sodalösung geleitet. Die Konzentration von Natriumcarbonat in der Sodalösung beträgt bevorzugt 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bevorzugt 3 Gew.-% bis 7 Gew.-%, vor allem 4 Gew.-% bis 6 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%.

[0028] Die Oxidationseinrichtung 8 zur elektrochemischen Oxidation der Oberfläche der Zinnbeschichtung umfasst zweckmäßig ein Elektrolysebad 8a mit einem Vertikaltank, der mit dem Elektrolyten gefüllt ist. In der Nähe des Bodens ist innerhalb des Vertikaltanks eine Umlenkrolle angeordnet, über welche das verzinnende Stahlband 10 umgelenkt wird. Zwischen dem verzinnenden Stahlband 10 und der Gegenelektrode (bspw. eine Stahlkathode) im Vertikaltank wird ein Potenzial angelegt. Die bei der elektrochemischen Oxidation übertragene Ladungsmenge Q liegt dabei bevorzugt unterhalb von 40 C/m^2 . Die im Elektrolysebad herrschende Stromdichte liegt bevorzugt im Bereich von $1,0 \text{ A/dm}^2$ bis 3 A/dm^2 . Die Dicke der sich dabei ausbildenden Zinnoxidschicht ist bevorzugt geringer als 100 nm und liegt besonders bevorzugt in der Größenordnung von 10 nm .

[0029] Die Anodisierungszeit entspricht der Verweilzeit des verzinnenden Stahlbands im elektrochemischen Oxidationsbad (Elektrolytbad). Diese ist durch die Länge des Elektrolytbads bzw. dessen Füllstand sowie die Anodenlänge und die Bandgeschwindigkeit vorgegeben und liegt bei den typischen Bandgeschwindigkeiten zweckmäßig im Bereich von $0,1 \text{ s}$ bis 1 s , insbesondere zwischen $0,1 \text{ s}$ und $0,7 \text{ s}$, bevorzugt im Bereich von $0,15 \text{ s}$ bis $0,5 \text{ s}$ und idealerweise um $0,2 \text{ s}$. Über den Füllstand kann, in Abhängigkeit der Bandgeschwindigkeit, die Anodisierungszeit auf geeignete Werte eingestellt werden, um die bevorzugte Schichtdicke der elektrochemisch erzeugten Zinnoxidschicht auszubilden.

[0030] Der Abstand zwischen dem Stahlband 10 und der Gegenelektrode in dem Elektrolysebad 8a wird an-

lagenbedingt eingestellt. Er liegt bspw. im Bereich von 3 bis 15 cm , vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10 cm und insbesondere um 10 cm . Die Temperatur des Elektrolyten liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$, insbesondere im Bereich von 35 bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0031] Die Stromdichte im Elektrolysebad wird bspw. im Bereich von $1,0$ bis 3 A/dm^2 , vorzugsweise $1,3$ bis $2,8 \text{ A/dm}^2$, und insbesondere um $2,4 \text{ A/dm}^2$ eingestellt. Die gesamte Ladungsmenge bewegt sich dabei im Bereich zwischen $0,2 \text{ C}$ und $0,4 \text{ C}$ und beträgt bevorzugt bspw. $0,3 \text{ C}$. Die entsprechenden Ladungsdichten (bezüglich der Fläche des oxidierten Weißblechbands) liegen dabei im Bereich von $0,2 \text{ C/dm}^2$ bis $0,4 \text{ C/dm}^2$.

[0032] Das verzinnende Stahlband 10 wird nach der elektrochemischen Oxidation der Zinnoberfläche mit einer Bandgeschwindigkeit von maximal 200 m/min in eine Kunststoffbeschichtungseinrichtung 9 geführt. Da das Stahlband durch die Kunststoffbeschichtungseinrichtung nicht mit den hohen Bandgeschwindigkeiten von ca. 750 m/min durchgeführt werden kann, die beim Verzinnen des Stahlbands in der Verzinnungseinrichtung gefahren werden, ist es zweckmäßig den Verfahrensschritt der Polymerbeschichtung separat, d.h. mit vorangehendem Aufrollen des verzinnenden Stahlbands zu einem Coil und Zwischenlagerung des Coils durchzuführen. Dies ist problemlos möglich, da die Zinnoberfläche aufgrund der elektrochemischen Oxidation gegen ein (weiteres) ungehindertes Anwachsen einer (zweiwertigen) Zinnoxidschicht resistent ist. Es ist jedoch auch möglich, die Polymerbeschichtung ohne Zwischenlagerung und bei durchlaufendem Stahlband direkt nach dem Verzinnen und Oxidieren der Zinnoberfläche in der Kunststoffbeschichtungseinrichtung 9 aufzubringen. Dort wird auf eine oder beide Seiten des verzinnenden Stahlbands eine Polymerbeschichtung aufgebracht. Hierfür wird das Stahlband zunächst in einer Heizeinrichtung 11, welche bspw. als Induktionsheizung oder auch als Infrarot- oder Mikrowellenheizung ausgebildet sein kann, auf Temperaturen erhitzt, welche zumindest oberhalb der Schmelztemperatur des Zinns (232°C) liegen. Zweckmäßig liegt die Temperatur des Stahlbands 10 beim Aufbringen der Polymerbeschichtung auch oberhalb der Schmelztemperatur des Polymermaterials. Bevorzugt handelt es sich bei dem Polymermaterial um Polyethylenterephthalat (PET mit einer Schmelztemperatur von ca. zwischen 235 und $260 \text{ }^\circ\text{C}$, abhängig vom Kristallisationsgrad und vom Polymerisationsgrad) oder Polypropylen (PP mit einer Schmelztemperatur von ca. $160 \text{ }^\circ\text{C}$) oder auch PE (mit einer Schmelztemperatur von ca. $130 - 145 \text{ }^\circ\text{C}$).

[0033] Beim Erhitzen des verzinnenden Stahlbands auf Temperaturen oberhalb des Zinnschmelzpunkts bildet sich zwischen der Stahlbandoberfläche und der Zinnschicht eine dünne und sehr dichte Legierungsschicht aus, welche aus Eisenatomen des Stahls und Zinnatomen der Zinnbeschichtung besteht. Diese Legierungsschicht führt zu einer sehr guten Haftung der Zinnbeschichtung an der Stahlbandoberfläche und stellt darüber hinaus eine sehr wirksame Korrosionsbarriere dar.

Bei einem vollständigen Aufschmelzen der Zinnbeschichtung wird weiterhin auch eine glänzende Oberfläche der Zinnschicht erzeugt.

[0034] Dem erhitzten Stahlband 10 wird in der Kunststoffbeschichtungseinrichtung 9 ein- oder beidseitig eine Folie 16 aus einem Polymermaterial zugeführt und mittels (zweckmäßig beheizter) Laminierwalzen 9a an die Oberfläche der Zinnbeschichtung angedrückt. Es kann sich bei der Polymerfolie 16 um eine Folie aus einem Polyester wie Polyethylenterephthalat und insbesondere um eine biaxial orientierte oder amorphe Polyesterfolie oder um eine Folie aus Polypropylen oder auch um eine Folie aus einem Polymerlaminat bestehend aus Polyethylenterephthalat und Polypropylen und Polyethylen handeln. Falls erforderlich wird eine Polymerfolie mit einer Haftvermittlerschicht verwendet, was nachfolgend noch beschrieben wird. Aufgrund der Temperatur des erhitzten Stahlbands 10 schmilzt dabei zumindest der oberflächennahe Bereich der Zinnbeschichtung und (je nach der gewählten Temperatur des Stahlbands) ggf auch wenigstens der dem verzinnenden Stahlband 10 zugewandte Bereich der Polymerfolie 16, welcher dann beim Andrücken durch die Laminierwalzen 9a an der oxidierten Oberfläche der Zinnbeschichtung anhaftet.

[0035] Um beim Auflaminieren der Polymerfolie 16 auf die oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs 10 mittels der Laminierwalzen 9a ein Ankleben der Polymerfolie an den ggf. erhitzten Laminierwalzen zu verhindern, wird zweckmäßig eine mehrschichtige Polymerfolie 16 zur Ausbildung der Polymerbeschichtung verwendet, welche auf ihrer Oberseite eine Antiblocksicht aufweist. Eine solche Antiblocksicht kann beispielsweise durch eine Siliziumoxid-Schicht auf der Oberseite der Polymerfolie gebildet sein.

[0036] Nach dem Auflaminieren der Polymerfolie erfährt das zinn- und polymerbeschichtete Stahlband 10 eine Abkühlung auf ca. 20°C. Danach kann die Polymerbeschichtung optional noch vollständig aufgeschmolzen und dann in einer Kühleinrichtung 15 (bspw. einem Wasserbad) auf eine Temperatur unterhalb des Glasübergangspunkts abgeschreckt werden. Dadurch bildet sich bspw. bei Verwendung von PET oder PP als Polymermaterial eine amorphe Struktur in dem Polyethylenterephthalat bzw. eine minimale kristalline Struktur in dem Polypropylen aus. Das Aufschmelzen der Polymerbeschichtung erfolgt dabei besonders zweckmäßig durch ein nochmaliges Erhitzen des Stahlbands 10 auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des verwendeten Polymermaterials in einer Aufschmelzeinrichtung 14. Das Aufschmelzen der Polymerbeschichtung erfolgt in der Aufschmelzeinrichtung 14 zweckmäßig durch induktives Erhitzen des Stahlbands 10 in einer Induktionsspule 14a. Durch diese Nacherwärmung werden Eigenspannungen in der Polymerbeschichtung durch Relaxation abgebaut, was zu einer Erhöhung der Haftung zwischen der Zinnbeschichtung und der Polymerbeschichtung und dadurch zu einer Stabilisierung des Verbunds dieser Schichten führt. Bei Verwendung von PET als Polymer-

material liegt bspw. die Relaxationszeit bei weniger als 0,5 Sekunden, so dass eine kurze Erhitzung der Polymerbeschichtung auf Temperaturen oberhalb der PET-Schmelztemperatur (ca. 260°C) ausreicht, um die gewünschte Relaxation herbeizuführen. Bei den typischen Bandgeschwindigkeiten von mehr als 200 m/min reicht dazu bspw. eine Induktionsspule 14a aus, die sich in der Aufschmelzeinrichtung 14 über weniger als 1 Meter längs der Bandlaufrichtung erstreckt, um damit das Stahlband 10 in diesem Abschnitt induktiv zu erhitzen und dadurch die Polymerbeschichtung aufzuschmelzen.

[0037] Das anschließende Abschrecken der aufgeschmolzenen Polymerbeschichtung in der Kühleinrichtung 15 kann bspw. durch eine Luftkühlung oder durch Eintauchen des Stahlbands in einen Tank mit Kühlflüssigkeit erfolgen. Abschließend wird das beschichtete Stahlband 10 von der Transporteinrichtung 6 auf eine Rolle 13 aufgewickelt.

[0038] In Figur 2 ist ein entsprechend hergestelltes Weißblech im Schnitt dargestellt. Dieses umfasst die Schichten Stahlblech 1, Zinnbeschichtung 2, Zinnoxidschicht 3 und die Polymerbeschichtung 4 (bspw. aus PET).

[0039] Die erfindungsgemäß hergestellten Weißbleche zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus, welche durch die metallische Korrosionsschutzschicht aus Zinn und die Polymerbeschichtung erzielt wird. Zur Korrosionsbeständigkeit trägt dabei auch die dünne Eisen-Zinn-Legierungsschicht bei, die sich beim Erhitzen des verzinnenden Stahlbands auf Temperaturen oberhalb des Zinnschmelzpunkts zwischen der Stahlbandoberfläche und der Zinnschicht ausbildet. Dabei ist die Kombination dieser Korrosionsschutzschichten besonders vorteilhaft, weil durch die Polymerbeschichtung das Freiwerden von Zinnionen aus der Zinnbeschichtung bei Lufteinwirkung vermieden wird. Die erfindungsgemäß hergestellten Weißbleche sind aufgrund der Polymerbeschichtung auch inert gegenüber aggressiven und insbesondere säurehaltigen Füllgütern und eignen sich daher sehr gut für die Herstellung von Verpackungen für solche Füllgüter. Im Vergleich zu mattgrauem ECCS (TFS) weisen die erfindungsgemäßen Weißbleche aufgrund der glänzenden Oberfläche der Zinnbeschichtung, die bei einem vollständigen Aufschmelzen der Zinnbeschichtung entsteht, eine hohe Brillanz auf. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von transparenten oder transluzenten Polymerbeschichtungen von Vorteil, weil das Weißblech dadurch eine optisch sehr ansprechende Glanz-Oberfläche aufweist. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Stahlblechen, die mit einer metallischen Korrosionsschutzschicht und einer Polymerbeschichtung versehen sind, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin dadurch aus, dass sie vollständig chromfrei sind, d.h. es werden keinerlei chromhaltige Substanzen verwendet.

[0040] Die erfindungsgemäß hergestellten Stahlbänder zeichnen sich weiterhin durch eine sehr gute Haftung

der Polymerbeschichtung auf der Zinnbeschichtung aus, welche aufgrund der oxidierten Zinnoberfläche auch bereits ohne Haftvermittler oder zusätzliche Haftsichten erzielt wird. Die zusätzliche Verwendung von Haftvermittlerschichten zwischen der Zinnbeschichtung und der Polymerbeschichtung ist nur für besondere Anwendungen erforderlich, in denen sehr hohe Umformraten auftreten.

[0041] Bei kleinen Umformraten, die bspw. in der Herstellung von runden Deckeln oder Böden für Dosen auftreten und durch ein Ziehverhältnis $\beta = D/d$ (bei D = RONDENDURCHMESSER und d = DOSENDURCHMESSER) von $\beta < 1,2$ definiert werden können, ist die Verwendung einer Haftvermittlerschicht nicht erforderlich. Bei größeren Umformungen, wie sie z.B. bei größeren Tiefzügen (bspw. bei der Herstellung von Ventiltellern) mit $\beta > 1,7$ auftreten, ist es dagegen zweckmäßig, einen Haftvermittler zu verwenden und bei noch größeren Umformraten von $\beta > 2$ (die bspw. bei einfach und mehrfach tiefgezogenen Dosen und DWI-Dosen vorkommen) erscheint ein Haftvermittler erforderlich, um ein Ablösen der Polymerbeschichtung von der Zinnoberfläche zuverlässig zu verhindern.

[0042] Als geeignete Haftvermittler haben sich glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG, wobei weniger als 50% der Diolkomponente aus Cyclohexadimethanol besteht), glykolmodifiziertes Polycyclohexylendimethylenterephthalat (PCTG, wobei mehr als 50% der Diolkomponente aus Cyclohexadimethanol besteht) und/oder Isophthalsäure (IPA) erwiesen. Als besonders bevorzugt haben sich Haftvermittler erwiesen, die einen Anteil PETG und 5 bis 25 Vol.% IPA oder PCTG aufweisen. Zur Ausbildung einer Haftvermittlerschicht zwischen der oxidierten Zinnoberfläche des Weißblechs und der Polymerbeschichtung wird zweckmäßig eine mehrschichtige Polymerfolie verwendet, die eine Polymerschicht (bspw. aus PET) und eine Haftvermittlerschicht aus einem der oben genannten Materialien enthält. Derartige Polymerfolien sind als coextrudierte Folien verfügbar, wobei die Dicke der Haftvermittlerschicht im Bereich von 3 bis 6 μm bei einer Gesamtdicke der Polymerfolie von 10 bis 40 μm liegt. Diese mehrschichtige Polymerfolie wird zum Aufbringen der Polymerbeschichtung mit der Haftvermittlerschicht zur Zinnoberfläche hin orientiert und so auf die oxidierte Zinnoberfläche auflaminiert. In Figur 3 ist ein entsprechend hergestelltes Weißblech im Schnitt dargestellt. Dieses umfasst die Schichten Stahlblech 1, Zinnbeschichtung 2, Zinnoxidschicht 3 und die auflaminierte Polymerbeschichtung mit der Haftvermittlerschicht 5 und der Polymerschicht 4 (bspw. aus PET).

[0043] Die erfindungsgemäß hergestellten Weißbleche eignen sich zur Herstellung von Verpackungsbehältern, insbesondere für Lebensmittel und für technische Füllgüter, wie z.B. zweiteilige Dosen (tiefgezogen und gestreckt, DWI-Dosen) und Aerosoldosen. Auch Dosenrumpfe von dreiteiligen Dosen kommen in Frage, wenn vor dem Rumpfschweißen die Polymerbeschichtung im Schweißbereich entfernt wird. Es können auch Teile sol-

cher Verpackungsbehälter aus den erfindungsgemäß hergestellten Stahlbändern gefertigt werden, wie z.B. La-schenbänder, Ventilteller, Dosendeckel und Deckelringe. Daneben kann das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Herstellung von Stahlblechen zur Anwendung in anderen Bereichen verwendet werden, wie z.B. für die Herstellung von Blechen für den Baubereich oder für die Herstellung von Haushaltsgeräten.

[0044] Die Erfindung ist nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. So ist es bspw. im Rahmen der Erfindung möglich, das Stahlband 10 nach der elektrochemischen Oxidation der Zinnoberfläche auf eine Rolle (Coil) aufzuwickeln und es in dieser Form dem nächsten Verfahrensschritt (Aufbringen der Polymerbeschichtung) zuzuführen. Dies ist in der schematischen Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung der Figur 1 nicht berücksichtigt.

[0045] Die Polymerbeschichtung kann auch durch andere Beschichtungsverfahren als Laminieren auf die Zinnbeschichtung aufgebracht werden. So kann nach dem elektrochemischen Oxidieren der Zinnoberfläche bspw. auch mittels Direktextrusion ein schmelzflüssiges Polymermaterial auf die oxidierte Zinnbeschichtung aufgebracht werden, wie es bspw. in der Patentschrift DE 197 30 893 C1 beschrieben ist.

[0046] Beim Aufbringen der Polymerbeschichtung sind auch Kombinationen unterschiedlicher Polymermaterialien möglich. So kann z. B. auf der Bandoberseite des verzinnnten Stahlbands eine Polymerbeschichtung aus PET und auf der Bandunterseite eine Polymerbeschichtung aus PP aufgebracht werden. Dabei kann eine Polymerbeschichtung (PP oder PET) auch durch eine Lackierung ersetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten einer chromfreien Oberfläche eines verzinnnten Stahlblechs mit einer Polymerbeschichtung, wobei die chromfreie Zinnoberfläche des verzinnnten Stahlblechs zunächst in einem ersten Schritt elektrochemisch oxidiert und auf die oxidierte Zinnoberfläche in einem zweiten Schritt eine Polymerbeschichtung aufgebracht wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines mit einer Polymerbeschichtung beschichteten Weißblechs mit folgenden Schritten:
 - elektrolytisches Abscheiden einer Zinnbeschichtung auf eine oder beide Seiten eines Stahlblechs,
 - elektrochemische Oxidation der Oberfläche der Zinnbeschichtung,
 - Aufbringen einer Polymerbeschichtung auf die oxidierte Oberfläche der Zinnbeschichtung.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekenn-**

- zeichnet, dass** die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche unmittelbar, bevorzugt innerhalb weniger Sekunden nach dem Abscheiden der Zinnbeschichtung auf das Stahlblech erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Ladungsdichte auf der Zinnoberfläche nach der elektrochemischen Oxidation höchstens 40 C/m^2 beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche durch anodische Polarisation des verzinnnten Stahlblechs in einem wässrigen und chromfreien Elektrolyten erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerbeschichtung durch Auflaminieren einer Polymerfolie, insbesondere einer coextrudierten Kunststoffolie mit einer Polymerschicht und einer Haftvermittlerschicht, auf die chromfreie und oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs aufgebracht wird, wobei das Stahlblech während des Auflaminierens der Polymerbeschichtung auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur (T_{Sn}) der Zinnbeschichtung gehalten wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Polymermaterial der Polymerbeschichtung um einen Polyester, insbesondere um Polyethylenterephthalat (PET) oder um Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerbeschichtung durch Auflaminieren einer Folie, insbesondere einer biaxial orientierten oder amorphen cast-Polyester-Folie aus Polyethylenterephthalat (PET), auf die oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs aufgebracht wird.
9. Mit einer Polymerbeschichtung aus Polyethylenterephthalat (PET) beschichtetes und chromfrei passiviertes Weißblech, wobei zwischen der Zinnoberfläche des Weißblechs und der Polymerbeschichtung lediglich eine dünne Zinnoxidschicht und ggf. eine Haftvermittlerschicht vorhanden ist, wobei die Zinnoxidschicht im Wesentlichen aus vierwertigem Zinnoxid (SnO_2) besteht und bevorzugt eine Dicke von höchstens $0,1 \mu\text{m}$ und insbesondere von weniger als $0,01 \mu\text{m}$ aufweist.
10. Weißblech nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Zinnoxidschicht und der Polymerbeschichtung eine Haftvermittlerschicht vorhanden ist.
11. Weißblech nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftvermittlerschicht glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG), glykolmodifiziertes Polycyclohexylendimethylenterephthalat (PCTG) und/oder Isophthalsäure (IPA) enthält.
12. Weißblech nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Oberseite der Polymerbeschichtung, welche dem verzinnnten Stahlblech abgewandt ist, eine Antiblockschicht vorhanden ist, welche insbesondere aus Silizium-Oxid besteht.
13. Weißblech nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einem kaltgewalzten Stahlband mit einer Dicke von $0,05$ bis $0,50 \text{ mm}$ aus einem kohlenstoffarmen und un- oder niedriglegierten Stahl durch Beschichten mit einer Zinnbeschichtung in einer Auflage von $0,5$ bis 12 g/m^2 gefertigt ist.
14. Verwendung eines Weißblech nach einem der Ansprüche 9 bis 13 zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere Dosen für Lebensmittel und Tiernahrung, Verpackungen für chemisch-technische Füllgüter, Aerosoldosen, Getränkedosen, oder von Teilen für solche Verpackungen, insbesondere von Verschlüssen, Laschenbänder, Ventilteller, Dosendeckel oder Deckelringe.
15. Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend
- eine Transporteinrichtung (6) zum kontinuierlichen Transport eines endlosen Stahlbands (10) in eine Transportrichtung mit einer Transportgeschwindigkeit, welche bevorzugt größer als 200 m/min ist,
 - eine Verzinnungseinrichtung (7) zum galvanischen Beschichten des mit der Transportgeschwindigkeit durch die Beschichtungseinrichtung bewegten Stahlbands (10) mit einer Zinnbeschichtung,
 - eine Oxidationseinrichtung (8) mit einem Elektrolysebad (8a), in dem ein wässriger, chromfreier Elektrolyt enthalten ist, durch den das verzinnte Stahlband (10) mit der Bandgeschwindigkeit durchgeleitet wird, um die Zinnoberfläche elektrochemisch zu oxidieren,
- eine Kunststoffbeschichtungseinrichtung (9) zum ein- oder beidseitigen Aufbringen einer Polymerbeschichtung auf die Zinnoberfläche des Stahlbands (10).

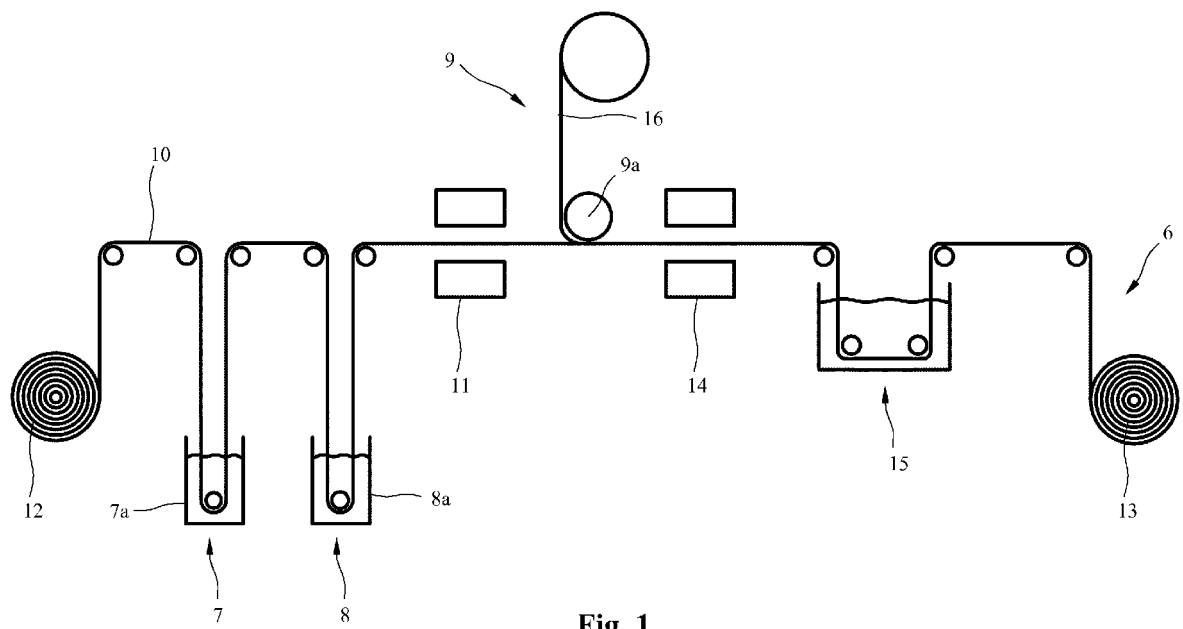


Fig. 1

Fig. 2

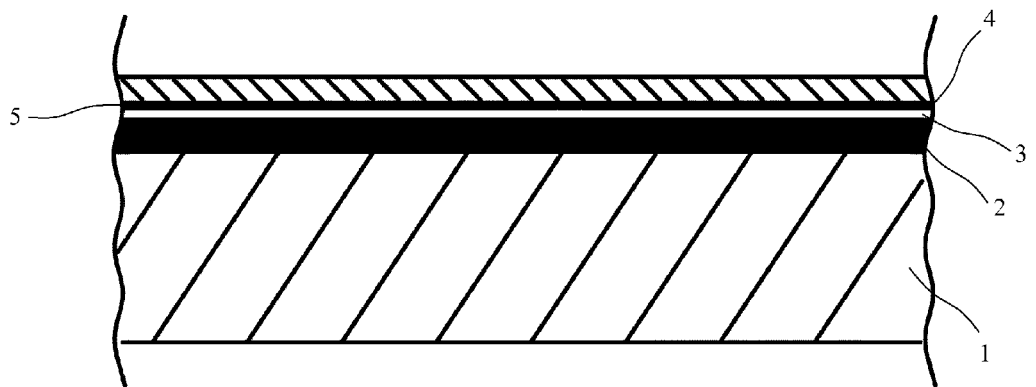
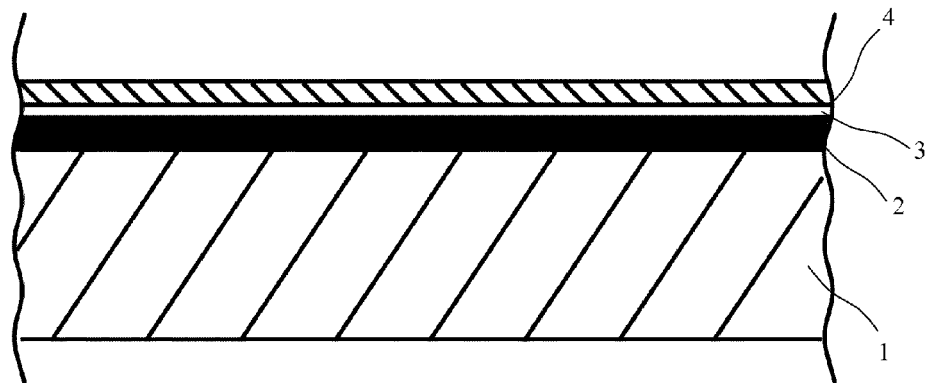


Fig. 3





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 17 1749

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,P	WO 2014/006031 A1 (TATA STEEL IJMUIDEN BV [NL]) 9. Januar 2014 (2014-01-09) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Seite 1, Zeilen 8-26 * * Seite 5, Zeilen 13-16 * * Seite 6, Zeilen 12-19 * * Seite 8, Zeilen 18-24 * * Seite 10, Zeile 31 - Seite 11, Zeile 14 *	1-5,7, 14,15	INV. C25D5/36 C25D5/50 C25D7/06 C25D11/34 C25D11/00
X	WO 2013/104530 A2 (THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH [DE]) 18. Juli 2013 (2013-07-18) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeilen 18-22 * * Seite 9, Zeilen 10-25 * * Seite 10, Zeilen 5-18 * * Paragraph "Aufgabe der Erfindung" * * Paragraph "Lösung der Aufgabe der Erfindung" - Schritte 1-5 *	1-5,9, 10,13-15 11	
Y			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	EP 2 180 084 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 28. April 2010 (2010-04-28) * Zusammenfassung * * Tabelle 1 * * Absätze [0009], [0019], [0024], [0025], [0028], [0051] - [0053], [0082] *	1-4,7,8, 14	C25D
Y,D	GB 2 242 159 A (TOYO KOHAN CO LTD [JP]) 25. September 1991 (1991-09-25) * Zusammenfassung * * Beispiel 3 * * Seite 1, Zeilen 14-24 * * Seite 4, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 2 *	11 9,10,13	
A			
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2015	Prüfer Lange, Ronny
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	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 14 17 1749

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 5 094 924 A (MATSUI KENZO [JP] ET AL) 10. März 1992 (1992-03-10)	11	
A	* Zusammenfassung * * Beispiel 1 *	9,10,13	
A	----- EP 1 445 352 A1 (EUROPA METALLI SPA [IT]) 11. August 2004 (2004-08-11) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Absätze [0008], [0009] * -----	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		4. Februar 2015	Lange, Ronny
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			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 14 17 1749

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

04-02-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014006031 A1	09-01-2014	KEINE	
WO 2013104530 A2	18-07-2013	AU 2012365534 A1 CA 2858004 A1 CN 104040037 A DE 102012000414 A1 EP 2802688 A2 US 2015010773 A1 WO 2013104530 A2	10-07-2014 18-07-2013 10-09-2014 18-07-2013 19-11-2014 08-01-2015 18-07-2013
EP 2180084 A1	28-04-2010	CN 101784700 A EP 2180084 A1 JP 5091803 B2 JP 2009068108 A KR 20100044216 A KR 20120105060 A TW 200925321 A US 2010203355 A1 WO 2009025390 A1	21-07-2010 28-04-2010 05-12-2012 02-04-2009 29-04-2010 24-09-2012 16-06-2009 12-08-2010 26-02-2009
GB 2242159 A	25-09-1991	CA 2013162 A1 DE 4009839 A1 FR 2660240 A1 GB 2242159 A US 5330605 A	27-09-1991 02-10-1991 04-10-1991 25-09-1991 19-07-1994
US 5094924 A	10-03-1992	KEINE	
EP 1445352 A1	11-08-2004	KEINE	

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

- DE 4009839 A1 [0005]
- DE 3436412 C2 [0005]
- EP 664209 A1 [0005]
- EP 848664 B1 [0007]
- WO 9703823 A [0008]
- DE 19730893 C1 [0045]