

(19)



(11)

EP 2 845 929 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.09.2017 Patentblatt 2017/39

(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**

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

Tinplate with a polymer coating and method for producing the same

Fer-blanc revêtu d'une couche polymère et son procédé de fabrication

(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: **09.09.2013 DE 102013109801**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.2015 Patentblatt 2015/11

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

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 445 352 EP-A1- 2 180 084
WO-A1-2014/006031 WO-A2-2013/104530
GB-A- 2 242 159 US-A- 5 094 924

EP 2 845 929 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 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 Lackbeschichtung versehen, um neben dem Korrosionsschutz durch die Zinnbeschichtung einen zusätzlichen Schutz vor Korrosion zu gewährleisten.

[0004] Aus der WO 2013/104530 A2 ist ein Verfahren zur Passivierung von Weißblech bekannt, in dem ein verzinntes Stahlband mit einer Bandgeschwindigkeit von wenigstens 200 m/min durch eine Beschichtungsanlage bewegt wird, wobei nach dem Verzinnen des Stahlbandes die Oberfläche anodisch oxidiert und auf die Oxidschicht eine flüssige Lösung eines chromfreien Nachbehandlungsmittels aufgetragen wird. Dadurch entsteht zwischen der Zinnschicht und der Oberflächenschicht des Nachbehandlungsmittels eine Oxidschicht, welche im Wesentlichen aus vierwertigem Zinnoxid (SnO_2) besteht. Auf die Oberflächenschicht des Nachbehandlungsmittels kann eine Lackschicht aufgebracht werden, wofür das Nachbehandlungsmittel so ausgewählt wird, dass eine gute Lackhaftung und Benetzung der Oberflächenschicht mit üblichen Lackmaterialien gewährleistet werden kann.

[0005] Die nachveröffentlichte WO 2014/006031 A1 offenbart ein Verfahren zur Passivierung einer Weißblechoberfläche durch Ausbildung einer Zinnoxidschicht auf der Zinnoberfläche, wobei das Weißblech in einer anodischen Behandlung in einem wässrigen Elektrolyten oxidiert und anschließend einer Passivierungsbehandlung mit einem von hexavalentem Chrom freien Passivierungsmittel unterzogen wird. Das passivierte Weißblech kann anschließend mit einer organischen Beschichtung versehen werden, welche aus einem (epoxyphenolischen) Goldlack, Weißlack (Epoxy-Anhydrid-Lack) oder Polyesterlack, einer PVC- oder einer Vinyl-Organosol-Beschichtung oder einem wasserverdünnbaren Epoxy-Amino oder Epoxy-Acryl-Amino-Beschichtungsmaterial bestehen kann. Aufgrund einer guten Haftung

dieser Beschichtungsmaterialien auf der passivierten Zinnoberfläche kann das Produkt als Ersatz für mit CDC (cathodic dichromate) behandelten und anschließend mit einem Polymermaterial beschichteten Blechen eingesetzt werden.

[0006] Weißblech kann zur Vermeidung der Korrosion des Stahls auch mit Polymerbeschichtungen versehen werden, bspw. durch Aufbringen einer Kunststoffolie aus Polyethylenterephthalat (PET) oder Polypropylen (PP). Derart folienbeschichtetes Weißblech ist insbesondere für die Herstellung von Ventiltellern, Böden von Aerosoldosen, Aufreißdeckel für Dosen sowie tiefgezogene Behälter und Vakuumverschlüsse geeignet.

[0007] 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.

[0008] Aus den Veröffentlichungen DE 40 09 839 A1, DE 34 36 412 C2 und EP 664 209 A1 sind verzinnte Stahlbleche bekannt, die mit einem Polyesterharzfilm, insbesondere aus Polyethylenterephthalat (PET), beschichtet sind. Die Beschichtung der Weißblechoberfläche mit dem Polyesterharzfilm erfolgt dabei durch Auflaminieren 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 Auflaminieren des Polyesterharzfilms 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] Aus der WO 97/03823-A ist ein korrosionsbeständiges Stahlblech bekannt, welches eine metallische Korrosionsschutzschicht aufweist, bei der es sich bspw. um elektrolytisch aufgebrachte 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).

[0012] 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.

[0013] In diesem Verfahren zum Auflaminieren einer Polymerfolie auf die metallische Korrosionsschutz-

schicht 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.

[0014] 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.

[0015] Diese Aufgaben werden mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie durch ein mit einer Polymerbeschichtung versehenes Weißblech mit den Merkmalen des Anspruchs 7 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Verfahren sind in den abhängigen Ansprüchen 2 - 6 aufgezeigt und die abhängigen Ansprüche 8 - 11 stellen bevorzugte Ausführungsformen des Weißblechs dar. Anspruch 12 zeigt Verwendungen des mit einer Polymerbeschichtung versehenen Weißblechs auf und in Anspruch 13 ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] Die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche kann insbesondere durch anodische Polarisation des verzinneten Stahlblechs in einem wässrigen und chromfreien Elektrolyten erfolgen. Beispielsweise 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 Oxid-

schicht 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.

[0019] 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 auflaminiert wird, indem die Haftvermittlerschicht der Kunststoffolie auf die oxidierte Zinnoberfläche aufgelegt und unter Hitzeeinwirkung mittels Laminierwalzen bzw. Laminierrollen auflaminiert wird. Durch die Haftvermittlerschicht wird die an sich schon gute Haftung der Polymerbeschichtung auf der oxidierten Zinnoberfläche des Weißblechs noch erhöht.

[0020] Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, wenn das verzinnete 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 auflaminierten 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.

[0021] 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.

[0022] 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 Polyethylterephthalat (PETG), glykolmodifiziertes Polyzyklohexyldimethylterephthalat (PCTG) und/oder Isophthalsäure (IPA) oder Gemische davon enthalten.

[0023] Bei dem Polymermaterial der Polymerbeschichtung handelt es sich zweckmäßig um einen thermoplastischen Polyester, insbesondere um Polyethylterephthalat (PET). Der Schmelzpunkt von Polyethylterephthalat liegt im Bereich von 260 - 270°C. Um beim Aufbringen der Polymerbeschichtung auf die oxidierte Zinnoberfläche eine möglichst gute Haftung zu gewährleisten ist es zweckmäßig, das verzinnnte Stahlblech beim Aufbringen der Polymerbeschichtung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Polyethylterephthalat 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 verzinnnte Stahlblech beim Aufbringen der Polymerbeschichtung im Temperaturbereich zwischen 270°C und 290°C und bevorzugt auf ca. 280°C gehalten wird.

[0024] 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 Kunststoffolie 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.

[0025] 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 verzinnnten 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.

[0026] 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.

[0027] 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 Kalt-

walzen 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.

[0028] 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.

[0029] Unmittelbar nach der Beschichtung des Stahlbands mit der Zinnbeschichtung und insbesondere ohne weitere Zwischenschritte wird die Zinnoberfläche des verzinnenden 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 verzinnenden Stahlbands 10 anodisch polarisiert. Dabei bildet sich eine Zinnoxidschicht mit einer Schichtdicke im nm-Bereich auf der Zinnoberfläche des verzinnenden Stahlbands aus, welche im Wesentlichen aus vierwertigem Zinnoxid (SnO₂) 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 (SnO₂) verhindert insbesondere ein ungehindertes Anwachsen von weiterem (zweiwertigem) Zinnoxid bei Kontakt der verzinnenden Oberfläche mit Luftsauerstoff.

[0030] Die elektrochemische Oxidation der Zinnober-

fläche erfolgt bspw. als anodische Oxidation des verzinnenden Stahlbands 10 in Sodalösung, d.h. in einer wässrigen Natriumcarbonatlösung. Das verzinnte 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.-%.

[0031] 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 verzinnte Stahlband 10 umgelenkt wird. Zwischen dem verzinnenden Stahlband 10 und der Gegenelektrode (bspw. eine Stahl-Kathode) im Vertikaltank wird ein Potenzial angelegt. Die bei der elektrochemischen Oxidation übertragene Ladungsmenge Q liegt dabei bevorzugt unterhalb von 40 C/m². Die im Elektrolysebad herrschende Stromdichte liegt bevorzugt im Bereich von 1,0 A/dm² bis 3 A/dm². Die Dicke der sich dabei ausbildenden Zinnoxidschicht ist bevorzugt geringer als 100 nm und liegt besonders bevorzugt in der Größenordnung von 10 nm.

[0032] 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 s bis 1 s, insbesondere zwischen 0,1 s und 0,7 s, bevorzugt im Bereich von 0,15 s bis 0,5 s und idealerweise um 0,2 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.

[0033] Der Abstand zwischen dem Stahlband 10 und der Gegenelektrode in dem Elektrolysebad 8a wird anlagenbedingt 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 °C, insbesondere im Bereich von 35 bis 50 °C.

[0034] Die Stromdichte im Elektrolysebad wird bspw. im Bereich von 1,0 bis 3 A/dm², vorzugsweise 1,3 bis 2,8 A/dm², und insbesondere um 2,4 A/dm² eingestellt. Die gesamte Ladungsmenge bewegt sich dabei im Bereich zwischen 0,2 C und 0,4 C und beträgt bevorzugt bspw. 0,3 C. Die entsprechenden Ladungsdichten (bezüglich der Fläche des oxidierten Weißblechbands) liegen dabei im Bereich von 0,2 C/dm² bis 0,4 C/dm².

[0035] Das verzinnte 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 °C, abhängig vom Kristallisationsgrad und vom Polymerisationsgrad) oder Polypropylen (PP mit einer Schmelztemperatur von ca. 160 °C) oder auch PE (mit einer Schmelztemperatur von ca. 130 - 145 °C).

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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 Antiblockschicht aufweist. Eine solche Antiblockschicht kann beispielsweise durch eine Siliziumoxid-Schicht auf der Oberseite der Polymerfolie gebildet sein.

[0039] 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 Polymermaterial 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.

[0040] 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.

[0041] 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).

[0042] 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 verzinneten 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 Luftereinwirkung 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.

[0043] 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 Haftschichten 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.

[0044] 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 Haftver-

mittler 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.

[0045] Als geeignete Haftvermittler haben sich glykolmodifiziertes Polyethylterephthalat (PETG, wobei weniger als 50% der Diolkomponente aus Cyclohexadimethanol besteht), glykolmodifiziertes Polycyclohexylendimethylterephthalat (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 Polymer-schicht (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).

[0046] 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 solcher Verpackungsbehälter aus den erfindungsgemäß hergestellten Stahlbändern gefertigt werden, wie z.B. Laschenbänder, 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.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] Beim Aufbringen der Polymerbeschichtung sind auch Kombinationen unterschiedlicher Polymermaterialien möglich. So kann z. B. auf der Bandoberseite des verzinnenden Stahlblechs 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 verzinnenden Stahlblechs (1) mit einer Polymerbeschichtung (4), in dem die chromfreie Zinnoberfläche des verzinnenden Stahlblechs (1) zunächst in einem ersten Schritt elektrochemisch durch anodische Polarisierung des verzinnenden Stahlblechs (1) in einem wässrigen und chromfreien Elektrolyten oxidiert und auf die oxidierte Zinnoberfläche in einem zweiten Schritt eine Polymerbeschichtung (4) aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerbeschichtung (4) durch Auflaminieren einer Polymerfolie aus einem Polymermaterial oder durch Direktextrusion eines schmelzflüssigen Polymermaterials aufgebracht wird, wobei es sich bei dem Polymermaterial um Polyethylenterephthalat (PET) oder um Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) handelt.
2. Verfahren zur Herstellung eines mit einer Polymerbeschichtung (4) beschichteten Weißblechs mit folgenden Schritten:
 - elektrolytisches Abscheiden einer Zinnbeschichtung (2) auf eine oder beide Seiten eines Stahlblechs (1),
 - Aufbringen einer Polymerbeschichtung (4) auf die oxidierte Oberfläche der Zinnbeschichtung (2) mit dem Verfahren des Anspruchs 1.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrochemische Oxidation der Zinnoberfläche unmittelbar, bevorzugt innerhalb weniger Sekunden nach dem Abscheiden der Zinnbeschichtung (2) auf das Stahlblech (1) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die anodische Polarisierung des verzinnenden Stahlblechs (1) in dem wässrigen und chromfrei-

en Elektrolyten höchstens so lange durchgeführt wird, bis die Ladungsdichte auf der Zinnoberfläche höchstens 40 C/m² beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerbeschichtung (4) durch Auflaminieren einer Polymerfolie, insbesondere einer coextrudierten Kunststoffolie mit einer Polymerschicht und einer Haftvermittlerschicht, auf die chromfreie und oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs (1) aufgebracht wird, wobei das Stahlblech (1) während des Auflaminierens der Polymerbeschichtung (4) auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur (T_{Sn}) der Zinnbeschichtung (2) gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerbeschichtung (4) durch Auflaminieren einer biaxial orientierten oder amorphen cast-Polyester-Folie aus Polyethylenterephthalat (PET), auf die oxidierte Zinnoberfläche des Stahlblechs (1) aufgebracht wird.
7. Mit einer Polymerbeschichtung (4) aus einem Polymermaterial beschichtetes und chromfrei passiviertes Weißblech, hergestellt mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei zwischen der Zinnoberfläche des Weißblechs und der Polymerbeschichtung (4) lediglich eine dünne Zinnoxidschicht (3) und ggf. eine Haftvermittlerschicht vorhanden ist, wobei die Zinnoxidschicht (3) im Wesentlichen aus vierwertigem Zinnoxid (SnO_2) besteht und bevorzugt eine Dicke von höchstens 0,1 µm und insbesondere von weniger als 0,01 µm aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymermaterial der Polymerbeschichtung (4) ausgewählt ist aus der Gruppe, welche Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) umfasst.
8. Weißblech nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Zinnoxidschicht (3) und der Polymerbeschichtung (4) eine Haftvermittlerschicht (5) vorhanden ist.
9. Weißblech nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftvermittlerschicht (5) glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG), glykolmodifiziertes Polycyclohexylendimethylenterephthalat (PCTG) und/oder Isophthalsäure (IPA) enthält.
10. Weißblech nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Oberseite der Polymerbeschichtung (4), welche dem verzinnenden Stahlblech (1) abgewandt ist, eine Antiblocksicht vorhanden ist, welche insbesondere aus Silizium-Oxid besteht.

11. Weißblech nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einem kaltgewalzten Stahlband (10) mit einer Dicke von 0,05 bis 0,50 mm aus einem kohlenstoffarmen und un- oder niedriglegierten Stahl durch Beschichten mit einer Zinnbeschichtung (2) in einer Auflage von 0,5 bis 12 g/m² gefertigt ist.

12. Verwendung eines mit einer Polymerbeschichtung (4) beschichteten Weißblechs nach einem der Ansprüche 7 bis 11 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.

13. Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, 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 (2),
- 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,
- **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung ebenfalls eine Kunststoffbeschichtungseinrichtung (9) zum ein- oder beidseitigen Aufbringen einer Polymerbeschichtung (4) auf die Zinnoberfläche des Stahlbands (10) durch Auf laminieren einer Polymerfolie aus einem Polymermaterial oder durch Direktextrusion eines schmelzflüssigen Polymermaterials, umfasst und wobei das Polymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, welche Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) umfasst.

Claims

1. Method for coating of a chromium-free surface of a tin-plated steel sheet (1) with a polymer coating (4), wherein the chromium-free tin surface of the tin-plated steel sheet (1) is first electrochemically oxidized by anodic polarization of the tines steel sheet (1) in

an aqueous and chromium-free electrolyte in a first step and a polymer coating (4) is applied on the oxidized tin surface in a second step, **characterized in that** the polymer coating (4) is applied by laminating a polymer film out of a polymer material or by direct extrusion of a molten polymer material, wherein the polymer material is polyethylene-terephthalate (PET) or polypropylene (PP) or polyethylene (PE).

2. Method for the production of a tinplate coated with a polymer coating (4), with the following steps:

- electrolytic deposition of a tin coating (2) on one or both sides of a steel sheet (1),
- electrochemical oxidation of the surface of the tin coating (2),
- application of a polymer coating on the oxidized surface of the tin coating with the method according to claim 1.

3. Method according to Claim 2, **characterized in that** the electrochemical oxidation of the tin surface takes place immediately, preferably within a few seconds, after the deposition of the tin coating (2) on the steel sheet (1).

4. Method according to one of the preceding claims, wherein the anodic polarization of the tinned steel sheet (1) in the aqueous and chromium-free electrolyte is performed at most as long as the charge density on the tin surface is at most 40 C/m².

5. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the polymer coating (4) is applied by laminating a polymer film, in particular a co-extruded plastic film with a polymer layer and an adhesion layer, on the chromium-free and oxidized tin surface of the steel sheet (1), wherein during the laminating on of the polymer coating (4), the steel sheet (1) is maintained at temperatures above the melting temperature (T_{Sn}) of the tin coating (2).

6. Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the polymer coating (4) is applied on the oxidized tin surface of the steel sheet (1) by laminating a biaxially oriented or amorphous cast-polyester film made of polyethylene-terephthalate (PET), on the oxidized tin surface of the steel sheet.

7. Chromium-free passivated tinplate coated with a polymer coating (4) made of a polymer material, produced with the method according to one of claims 2 - 6, wherein between the tin surface of the tinplate and the polymer coating only a thin tin oxide layer (3) and optionally an adhesion promoter layer are present, wherein the tin oxide layer (3) is essentially made of tetravalent tin oxide (SnO_2) and preferably has a thickness of at most 0.1 μm , and in particular

less than 0.01 μm , **characterized in that** the polymer material is selected from the group comprising polyethylene-terephthalate (PET), polypropylene (PP) and polyethylene (PE).

8. Tinplate according to Claim 7, **characterized in that** an adhesion promoter layer (5) is present between the tin oxide layer (3) and the polymer coating (4).
9. Tinplate according to Claim 8, **characterized in that** the adhesion promoter layer (5) contains glycol-modified polyethylene-terephthalate (PETG), glycol-modified polycyclohexylenedimethylene terephthalate (PCTG), and/or isophthalic acid (IPA).
10. Tinplate according to one of Claims 7 to 9, **characterized in that** an antiblock layer, which particularly is made of silicon oxide, is present on the upper side of the polymer coating (4) that is turned away from the tin-plated steel sheet (1).
11. Tinplate according to one of Claims 7 to 10, **characterized in that** the tinplate is made from a cold-rolled steel band (10) from a low-carbon and unalloyed or low-alloy steel having a thickness of 0.05 to 0.50 mm by coating with a tin coating in a coating weight of 0.5 to 12 g/m².
12. Use of a tinplate coated with a polymer coating (4) according to one of Claims 7 to 10, for the production of packagings, in particular cans for food products and pet food, packagings for chemical-technical goods, aerosol cans, beverage cans, or parts for such packagings, in particular closures, lashing belts, valve plates, can lids or lid rings.
13. Apparatus for performing the method according to one of Claims 1 to 6, comprising:
 - a transporting device (6) for continuous transport of a continuous steel band (10) in a transporting direction at a transporting speed, which is preferably greater than 200 m/min,
 - a tin-plating device (7) for galvanic coating of the steel strip moving through the coating device at the transporting speed with a tin coating (2),
 - an oxidation device (8) with an electrolysis bath (8a), in which an aqueous, chromium-free electrolyte is contained, through which the tin-plated steel band (10) is conducted at the strip speed, so as to electrochemically oxidize the tin surface, **characterized in that** the apparatus is also comprising

a plastic coating device (9) for application of a polymer coating on one or both sides of the tin surface of the steel band (10) by laminating a polymer film out of a polymer material or by direct extrusion of a

molten polymer material, and

wherein the polymer material is selected from the group comprising polyethylene-terephthalate (PET), polypropylene (PP) and polyethylene (PE).

5

Revendications

1. Procédé de revêtement d'une surface sans chrome d'une tôle en acier (1) étamée avec un revêtement de polymère (4) dans lequel, dans une première étape, la surface d'étain sans chrome de la tôle en acier (1) étamée est tout d'abord oxydée de façon électrochimique par polarisation anodique de la tôle en acier (1) étamée en un électrolyte aqueux et sans chrome et, dans une deuxième étape, un revêtement de polymère (4) est appliqué sur la surface d'étain oxydée, **caractérisé en ce que** le revêtement de polymère (4) est appliqué par stratification d'une feuille de polymère en un matériau polymère ou par extrusion directe d'un matériau polymère en fusion, dans lequel le matériau polymère est le polyéthylène téréphthalate (PET) ou le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE).
2. Procédé pour la production d'un fer-blanc revêtu d'un revêtement de polymère (4), avec les étapes suivantes :
 - le dépôt électrolytique d'un revêtement d'étain (2) sur l'un ou les deux côtés d'une tôle en acier (1),
 - l'application d'un revêtement de polymère (4) sur la surface oxydée du revêtement d'étain (2) avec le procédé selon la revendication 1.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'oxydation électrochimique de la surface d'étain s'effectue immédiatement, de préférence en l'espace de quelques secondes après le dépôt du revêtement d'étain (2) sur la tôle en acier (1).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la polarisation anodique de la tôle en acier (1) étamée dans l'électrolyte aqueux et sans chrome est réalisée au plus jusqu'à ce que la densité de charge sur la surface d'étain soit au plus de 40 C/m².
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement de polymère (4) est appliqué par stratification d'une feuille de polymère, en particulier d'une feuille de matière plastique co-extrudée avec une couche de polymère et une couche adhésive, sur la surface d'étain sans chrome et oxydée de la tôle en acier (1), dans lequel la tôle en acier (1) est maintenue pendant la stratification du revêtement de polymère (4) à des tempé-

ratures supérieures à la température de fusion (T_{Sn}) du revêtement d'étain (2).

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le revêtement de polymère (4) est appliqué par stratification d'une feuille de polyester cou-
lée orientée biaxialement ou amorphe de polyéthylène téréphtalate (PET) sur la surface en étain oxydée de la tôle en acier (1). 5
7. Fer-blanc revêtu d'un revêtement de polymère (4) en matériau polymère et passivé sans chrome, produit avec le procédé selon l'une des revendications 2 à 6, dans lequel, entre la surface d'étain du fer-blanc et le revêtement de polymère (4), seule une fine couche d'oxyde d'étain (3) est présente et éventuellement une couche adhésive, dans lequel la couche d'oxyde d'étain (3) est constituée sensiblement par l'oxyde d'étain (SnO_2) tétravalent et présente de préférence une épaisseur d'au plus 0,1 μm et en particulier de moins de 0,01 μm , **caractérisé en ce que**
le matériau polymère du revêtement de polymère (4) est choisi dans le groupe qui comprend le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE). 10 15 20 25
8. Fer-blanc selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'une** couche adhésive (5) se trouve entre la couche d'oxyde d'étain (3) et le revêtement de polymère (4). 30
9. Fer-blanc selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la couche adhésive (5) contient du polyéthylène téréphtalate modifié au glycol (PETG), du polycyclohexylènediméthylène téréphtalate modifié au glycol (PCTG) et/ou de l'acide isophtalique (IPA). 35
10. Fer-blanc selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce que**, sur la face supérieure du revêtement de polymère (4) qui est détournée de la tôle en acier (1) étamée se trouve une couche anti-adhésive qui est constituée en particulier par de l'oxyde de silicium. 40 45
11. Fer-blanc selon l'une des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce qu'il** est produit à partir d'une bande d'acier laminée à froid (10) présentant une épaisseur de 0,05 à 0,50 mm en un acier pauvre en carbone et non allié ou à faible alliage par revêtement avec un revêtement d'étain (2) en un recouvrement de 0,5 à 12 g/m². 50
12. Utilisation d'un fer-blanc revêtu avec un revêtement de polymère (4) selon l'une des revendications 7 à 11 pour la production de conditionnements, en particulier, de boîtes pour produits alimentaires et pour l'alimentation animale, de conditionnements pour 55

des matériaux de remplissage technico-chimiques, de bombes aérosols, de cannettes de boissons ou de parties pour ces conditionnements, en particulier des fermetures, des languettes, des têtes de soupape, des couvercles de boîte ou des bagues de couvercle.

13. Dispositif pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant

- un système de transport (6) pour le transport en continu d'une bande d'acier sans fin (10) dans une direction de transport avec une vitesse de transport qui est de préférence supérieure à 200 m/min,
- un système d'étamage (7) pour le revêtement par galvanisation de la bande d'acier (10) déplacée par la vitesse de transport dans le système de revêtement avec un revêtement d'étain (2),
- un système d'oxydation (8) avec un bain électrolytique (8a) dans lequel un électrolyte aqueux sans chrome est contenu, au travers duquel la bande d'acier étamée (10) est conduite avec la vitesse de bande, pour oxyder la surface d'étain de façon électrochimique,
- **caractérisé en ce que** le dispositif comprend également

un système de revêtement de matière plastique (9) pour l'application sur un ou deux côtés d'un revêtement de polymère (4) sur la surface d'étain de la bande d'acier (10) par stratification d'une feuille de polymère en un matériau polymère ou par extrusion directe d'un matériau polymère en fusion, et dans lequel le matériau polymère est choisi dans le groupe qui comprend le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE).

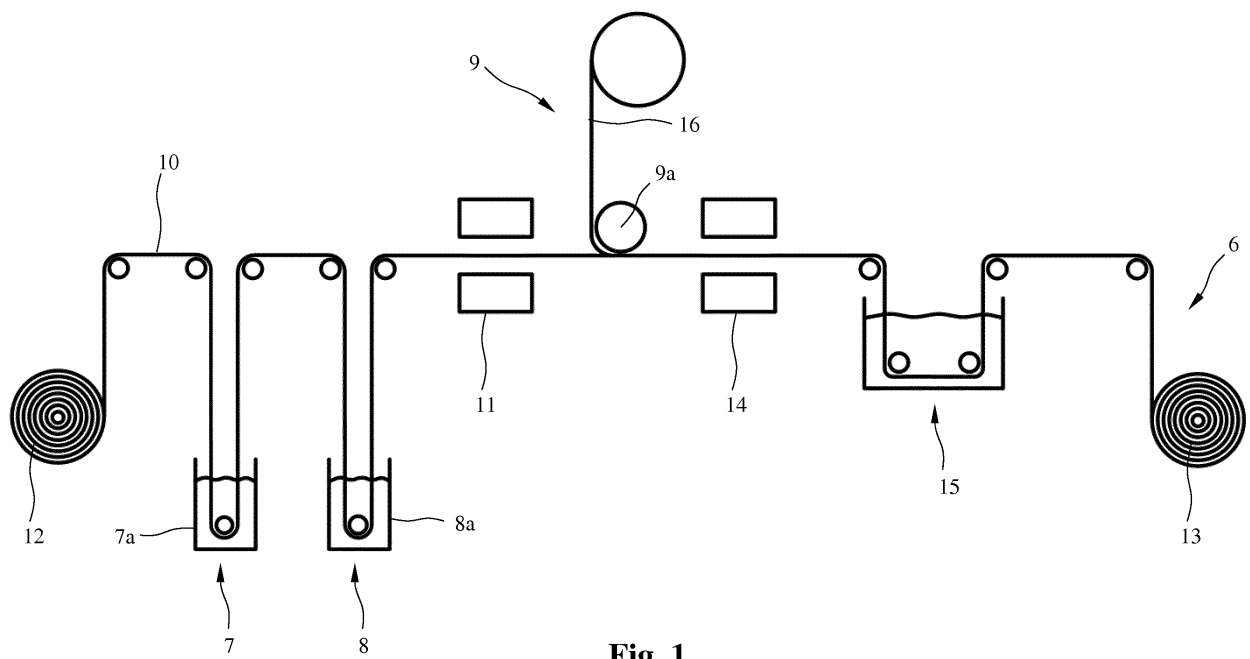


Fig. 1

Fig. 3

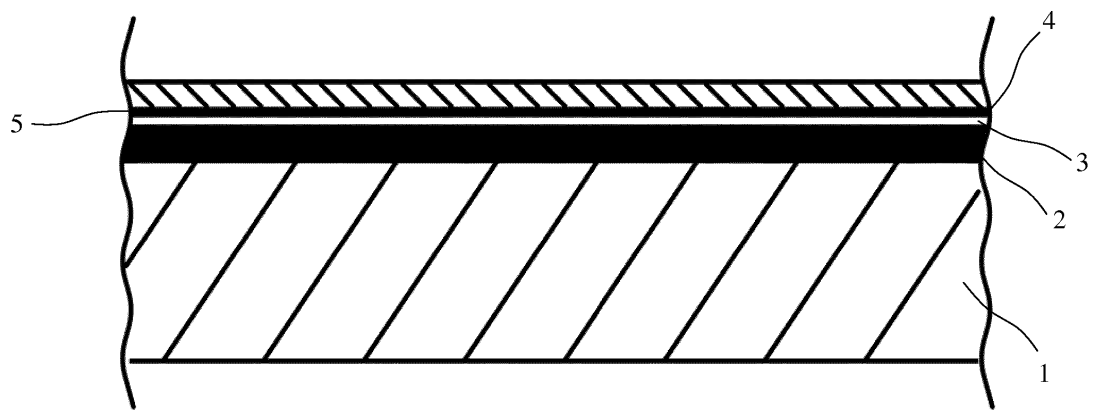
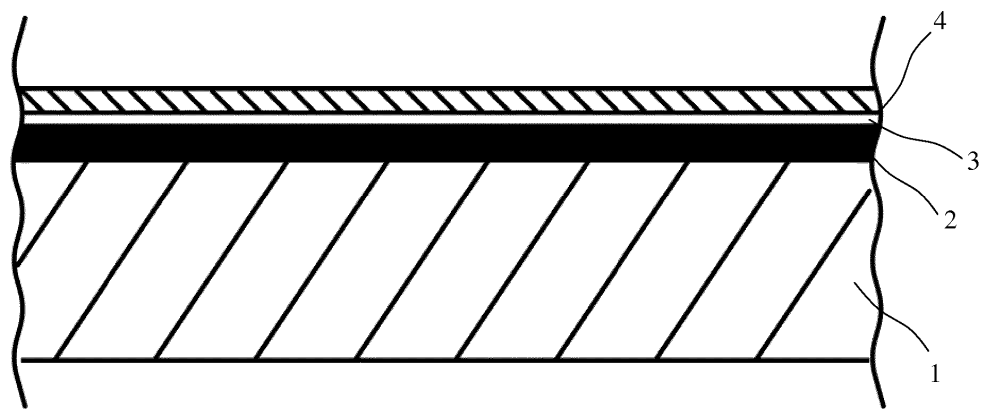


Fig. 2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2013104530 A2 [0004]
- WO 2014006031 A1 [0005]
- DE 4009839 A1 [0008]
- DE 3436412 C2 [0008]
- EP 664209 A1 [0008]
- EP 848664 B1 [0010]
- WO 9703823 A [0011]
- DE 19730893 C1 [0048]