



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 198 617 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.03.2003 Patentblatt 2003/10

(21) Anmeldenummer: **00944008.2**

(22) Anmeldetag: **06.07.2000**

(51) Int Cl.7: **C23C 22/73**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/06398

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 01/006037 (25.01.2001 Gazette 2001/04)

(54) **VERFAHREN ZUM AUFTRAG VON NO-RINSE-PRODUKTEN AUF LAUFENDE METALLBÄNDER**
METHOD FOR APPLYING PRODUCTS WITHOUT RINSING ON MOVING METAL STRIPS
PROCEDE D'APPLICATION DE PRODUITS SANS RINCAGE SUR DES BANDES METALLIQUES COURANTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **15.07.1999 DE 19933186**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.2002 Patentblatt 2002/17

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder: **RIESOP, Jörg
D-50171 Kerpen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 441 061 GB-A- 2 018 632
US-A- 3 961 991**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 414 (C-635), 13. September 1989 (1989-09-13) & JP 01 149972 A (KOBE STEEL LTD), 13. Juni 1989 (1989-06-13)**

EP 1 198 617 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung von Metallbändern. Sie betrifft speziell den Auftrag sogenannter No-Rinse-Produkte, also Produkte, die nach dem Auftragen sofort eingetrocknet werden, ohne daß eine Zwischenspülung mit Wasser erfolgt. Dies bedeutet, daß alle nicht flüchtigen Komponenten der verwendeten Behandlungslösung sowie die Reaktionsprodukte mit der Metalloberfläche auf dem Metall verbleiben. Ein Vorteil dieser Technik besteht darin, daß hierbei kein produktbelastetes Spülwasser anfällt, das aufwendig entsorgt werden muß. Herkömmlicherweise werden die Behandlungslösungen über Walzen mit einer harten Oberfläche auf die Metallbänder aufgetragen, die als Chemcoater oder Rollcoater bezeichnet werden. Eine Alternative hierzu ist die sogenannte Spray/Dip-Squeeze-Technologie, bei welcher die Oberfläche durch Besprühen oder Eintauchen kurz mit der aufzutragenden Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, unmittelbar worauf die Behandlungslösung mittels Walzen abgequetscht und anschließend eingetrocknet wird.

[0002] Ein Nachteil des Chemcoaters sind die hohen Investitions- und Betriebskosten. Ein Nachteil des Spray/Dip-Squeeze-Verfahrens ist eine von der Laufzeit der Abquetschwalze abhängige Naßfilmdicke, wobei zusätzlich bei Breitenwechsel in den Randbereichen unterschiedliche Filmauflagen erhalten werden. Die Beschichtung des Bandes wird damit ungleichmäßig. Da weiterhin der Naßfilm nach dem Abquetschen sehr dünn ist (in der Regel dünner als 2 µm), machen sich geringe Änderungen in der Naßfilmdicke sehr stark in der erzielten Schichtauflage bemerkbar.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Auftragsystem für No-Rinse-Produkte zur Verfügung zu stellen, das die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweist.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur chemischen Behandlung von Metallbändern, wobei man eine Behandlungsflüssigkeit mit einer Auftragswalze ein- oder beidseitig auf die Oberfläche der Metallbänder aufträgt und ohne Zwischenspülung eintrocknet, dadurch gekennzeichnet, daß man als Auftragswalze eine Vlieswalze verwendet.

[0005] Vlieswalzen, im angelsächsischen Sprachraum als soft rolls bezeichnet, werden derzeit in der Bandindustrie als Abquetschwalzen eingesetzt. Die Oberfläche dieser Walzen besteht aus einer weichen Auflage, in der Regel aus chemikalienbeständigen Wirrfaserstoffen. Beispiele sind Polyamid (Nylon)-Faserstoffe oder Polypropylen-Faserstoffe. Allgemein können alle Fasern eingesetzt werden, die ein ausreichendes Aufnahmevermögen und eine ausreichende Beständigkeit gegen stark saure oder alkalische Lösungen haben. Im erfindungsgemäßen Verfahren können sich diese Walzen gegenläufig oder mittläufig mit dem Metallband drehen.

[0006] Vorzugsweise stellt man den Spalt zwischen den Vlieswalzen in Abhängigkeit von der Blechdicke so ein, daß durch die Vlieswalze die Behandlungsflüssigkeit mit einer Naßfilmdicke im Bereich von 1 bis 10 µm auf die Oberfläche der Metallbänder aufgetragen wird. Dies ist beispielsweise bei einer Spaltbreite zwischen etwa 0,3 und etwa 0,8 mm der Fall. Vorzugsweise wird der Walzenspalt so eingestellt, daß auf der Oberfläche der Metallbänder eine Naßfilmdicke im Bereich von 2 bis 6 µm (entsprechend ml/m²) eingestellt wird.

[0007] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind alle Behandlungslösungen auftragbar, die für No-Rinse-Verfahren geeignet sind. In der Regel sind diese Behandlungsflüssigkeiten entweder sauer (pH-Wert zwischen 0 und 7) oder alkalisch (pH-Wert zwischen 7 und 14) eingestellt. Die Zusammensetzung der Behandlungslösungen wird in der Regel so gewählt, daß eine chemische Reaktion mit der Metalloberfläche eintritt. Derartige Behandlungslösungen sind in großer Anzahl im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise genannt seien:

[0008] Phosphatierungslösungen: sauer eingestellte, Phosphorsäure-haltige Lösungen, die auf der Metalloberfläche eine kristalline oder amorphe Metallphosphatschicht erzeugen. Als Kationen enthalten diese Lösungen in der Regel Zinkionen, häufig zusammen mit Mangan- und/oder Nickelionen.

[0009] Chromatierungslösungen: sauer eingestellte Lösungen, die Cr(VI)-Ionen und häufig zusätzlich Cr(III)-Ionen enthalten.

[0010] Saure oder alkalische Passivierungslösungen: wäßrige Lösungen, die in der Regel Übergangsmetall-Ionen enthalten und die nach dem Eintrocknen eine korrosionsschützende amorphe (Misch-)Oxidschicht erzeugen.

[0011] Behandlungslösungen auf Basis komplexer Fluoride: in der Regel sauer eingestellte Lösungen von beispielsweise Hexafluorozirkonsäure, Hexafluorotitansäure, Hexafluorokieselsäure sowie jeweils deren Salzen.

[0012] Lösungen oder Dispersionen von organischen Filmbildnern, beispielsweise von Polyacrylaten. Dabei kann die Lösung zusätzlich zu den Filmbildnern anorganische reaktive Komponenten wie beispielsweise komplexe Fluoride enthalten. Hierdurch wird eine anorganisch/organisch-polymere Mischschicht erzeugt.

[0013] Solche Behandlungslösungen werden derzeit zur Behandlung unterschiedlicher Substrate in konventionellen Auftragsverfahren eingesetzt. Sie sind auf die zu behandelnde Metalloberfläche eingestellt und beispielsweise zur Behandlung von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, von legierungsaluminisiertem Stahl sowie zur Behandlung von Aluminium und dessen Legierungen geeignet. Demgemäß kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung derartiger Behandlungsflüssigkeiten zur Behandlung von Bändern aus den genannten Materialien eingesetzt werden.

[0014] Die Behandlungslösung kann auf unterschiedliche Weise auf die Oberfläche der Vlieswalze aufgebracht werden. Beispielsweise ist es möglich, sie über Düsen auf die Oberfläche der Vlieswalze aufzusprühen. Alternativ kann

EP 1 198 617 B1

sie über Schöpfwalzen aus einem Vorratsbehälter auf die Oberfläche der Vlieswalze übertragen werden.

[0015] Eine Alternative hierzu besteht darin, daß die Behandlungsflüssigkeit über den Innenraum der Vlieswalze auf die Oberfläche der Vlieswalze aufgebracht wird. Dies ist möglich, weil die Wandung der Vlieswalze flüssigkeitsdurchlässig ausgeführt sein kann. In das Innere der Vlieswalze zugeführte Behandlungsflüssigkeit, beispielsweise durch

einen hohlen Walzenschaft, kann daher durch Löcher in der Wand der Walze auf deren Oberfläche gelangen.

[0016] Vorzugsweise wird die Behandlungslösung mit einer Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 40 °C, insbesondere im Bereich zwischen 20 und 30 °C, auf die Metallbänder aufgetragen. Anschließend werden die Metallbänder ohne Zwischenspülung getrocknet. Dabei sollte die Zeit zwischen dem Auftrag der Behandlungsflüssigkeit durch die Vlieswalze und dem Beginn der Trocknung nicht kürzer als 1 Sekunde und nicht länger als 15 Sekunden sein. Die Trocknung selbst kann beispielsweise in einem Umluftofen erfolgen, wie es auch bei herkömmlichen No-Rinse-Verfahren der Fall ist.

[0017] Bei einer Unterbrechung der Produktion ist es empfehlenswert, auf der Vlieswalze noch verbliebene Behandlungsflüssigkeit abzuspülen. Dies kann beispielsweise durch Absprühen mit Wasser erfolgen. Ist die Vlieswalze so ausgeführt, daß die Behandlungsflüssigkeit durch ihren Innenraum auf die Oberfläche zugeführt wird, führt man die Spülung vorzugsweise ebenfalls über den Innenraum der Vlieswalze durch.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß auch bei wechselnden Bandbreiten ein gleichmäßiger Auftrag der Behandlungsflüssigkeit über die gesamte Bandbreite ermöglicht wird. Damit wird vermieden, daß verschiedene Bereiche der Bänder unterschiedlich stark beschichtet werden.

Ausführungsbeispiele

[0019] Mit einer Polypropylen-Vlieswalze der Firma Thomas Rolls sind folgende Aufträge gemacht worden. Die Dicke der behandelten Bleche betrug 0,75 mm:

Inhaltsstoffe der Behandlungslösung (g/l)	pH	Laufrichtung	Spalt mm	Naßfilm	Auflage
4,5 Mn; 3,5 Ti; 8,2 Fluorid; 8,3 Phosphat; 50,0 Poly-glucamin-Derivat (Granodine® 1455 Henkel KGaA)	2,3	mitläufig	0,5	3 µm	10 mg/m ² Ti
		revers	0,6	4 µm	13 mg/m ² Ti
87,4 Phosphat; 4,4 Ca; 3,1 Zn; 3,2 Ni; 7,9 Mn; 0,3 Fell; 0,5 Sulfat (Granodine® 5893, Henkel KgAA)	2,0	mitläufig	0,7	5 µm	1,1 g/m ² Schichtge wicht
		revers	0,6	4 µm	0,9 g/m ² Schichtge wicht
6,2 CrIII; 12,7 CrVI; 1,6 Phosphat; 7,4 Si (Granodine® 1402 W, Henkel KGaA)	2,6	revers	0,4	2 µm	20 mg/m ² Cr
4,8 Zr; 5,9 Fluorid; 5,3 Phosphat; 0,3 Polyacrylsäure (Alodine® 778, Henkel KGaA)	1,2	revers	0,5	3 µm	15 mg/m ² Zr

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Behandlung von Metallbändern, wobei man eine Behandlungsflüssigkeit mit einer Auftragswalze ein- oder beidseitig auf die Oberfläche der Metallbänder aufträgt und ohne Zwischenspülung eintrocknet, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Auftragswalze eine Vlieswalze verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Behandlungsflüssigkeit mit einer Naßfilmdicke im Bereich von 1 bis 10 µm auf die Oberfläche der Metallbänder aufträgt,
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Behandlungsflüssigkeit um eine Phosphatierungslösung, eine Chromatierungslösung, eine saure oder alkalische Passivierungslösung, eine Behandlungslösung auf Basis komplexer Fluoride oder um eine Lösung oder Dispersion eines organischen Filmbildners handelt.

EP 1 198 617 B1

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Behandlungsflüssigkeit durch Aufsprühen oder über Schöpfwalzen auf die Vlieswalze aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Behandlungsflüssigkeit über den Innenraum der Vlieswalze auf die Oberfläche der Vlieswalze aufgebracht wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Behandlungslösung mit einer Temperatur im Bereich von 15 bis 40 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 30 °C, auf die Metallbänder aufgetragen wird.

Claims

1. A process for the chemical treatment of metal strips, wherein a treatment liquid is applied to the surface of one or both faces of the metal strips using an application roller and dried without an intermediate wash process, **characterised in that** a non-woven roller is used as the application roller.
2. A process as claimed in claim 1 wherein the treatment liquid is applied to the surface of the metal strips with a wet film thickness of 1 to 10 µm.
3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2 wherein the treatment liquid is a phosphatising solution, a chromatising solution, an acid or alkaline passivating solution, a treatment solution based on complex fluorides or a solution or dispersion of an organic film-former.
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3 wherein the treatment liquid is applied to the non-woven roller by spraying or via transfer-rollers.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3 wherein the treatment liquid is applied to the surface of the non-woven roller via the internal cavity of the non-woven roller.
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5 wherein the treatment solution is applied to the metal strips at a temperature of from 15 to 40°C, preferably between 20 and 30°C.

Revendications

1. Procédé de traitement chimique de bandes métalliques, dans lequel on dépose un liquide de traitement au moyen d'un cylindre d'enduction sur un côté, ou les deux côtés, de la surface des bandes métalliques et on le sèche sans rinçage intermédiaire, **caractérisé en ce qu'** on utilise comme cylindre d'enduction un cylindre non-tissé.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** on dépose le liquide de traitement à la surface des bandes métalliques sur une épaisseur de pellicule humide allant de 1 à 10 µm.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, ou les deux, **caractérisé en ce que,** pour ce qui est du liquide de traitement, il s'agit d'une solution de phosphatation, d'une solution de chromatation, d'une solution de passivation acide ou alcaline, d'une solution de traitement à base de fluorures complexes ou d'une solution ou dispersion d'un agent filmogène organique.
4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'** on dépose le liquide de traitement par pulvérisation ou au moyen de cylindres à palettes sur le cylindre non-tissé.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3,

EP 1 198 617 B1

caractérisé en ce que

le liquide de traitement est déposé sur la surface du cylindre non-tissé par l'intérieur du cylindre non-tissé.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5,

5 **caractérisé en ce que**
on dépose sur les bandes métalliques, le liquide de traitement à une température allant de 15 à 40°C, de préférence
comprise entre 20 et 30°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55