

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juni 2020 (25.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/126518 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 183/06 (2006.01) C23C 22/53 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01) C23C 22/56 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/083795

(22) Internationales Anmeldedatum:
05. Dezember 2019 (05.12.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18214073.1 19. Dezember 2018 (19.12.2018) EP

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE). **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelmstr. 100, 47166 Duisburg (DE).

(72) Erfinder: **WOLPERS, Michael**; Gerhart-Hauptmann-Str. 64, 40699 Erkrath (DE). **ILGAS, Sophie**; Holunderweg 46, 45133 Essen (DE). **CORNEN-SCHAEUBLE, Sophie**; Steinhauerstr. 20, 40597 Düsseldorf (DE). **STAHNKE, Frank**; Taubenstr. 86, 46539 Dinslaken (DE). **SCHWARZ, Stefan**; Heinrichstr. 20, 44536 Lünen (DE). **BRINKBAEUMER, Jessica**; Dodostr. 6, 48145 Münster (DE). **CLODT, Hans**; Im Bungert 7a, 45289 Essen (DE).

(74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING WERNER - PARTNERSCHAFT VON PATENTANWÄLTEN UND RECHTSANWÄLTEN MBB**; Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: FORMING COATING AGENT, STEEL STRIP COATED WITH SAID AGENT, AND USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF COMPONENTS BY FORMING

(54) Bezeichnung: UMFORMBESCHICHTUNGSMITTEL, MIT DIESEM MITTEL BESCHICHTETER BANDSTAHL UND DESSEN VERWENDUNG IN DER HERSTELLUNG VON BAUTEILEN DURCH UMFORMEN

(57) Abstract: The present invention relates to a water-based forming coating agent suitable for steel strip and comprising an aliphatic organosulphonic acid, a partially hydrolyzable organosilane which has an amino function, and an alkanolamine. Galvanized steel strip is given low dynamic friction and at the same time outstanding compatibility in adhesive bonding and wet-chemical metal pretreatment in the manufacturing steps following forming by the forming coating agent, which can be applied to form a layer during the drying process. The invention therefore also relates to steel strip which is provided on one or both sides with a metallic zinc or aluminium plating and with a coating based on the forming coating agent, and to a method in which the coated steel strip is formed to produce a component, and to the component manufactured from the formed, coated steel strip.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasser-basiertes Umformbeschichtungsmittel geeignet für Bandstahl umfassend eine aliphatische Organosulfonsäure, ein teilhydrolysierbares Organosilan, das eine Amino-Funktion aufweist, und ein Alkanolamin. Mit dem Umformbeschichtungsmittel, das im Auftrocknungsverfahren schichtbildend aufgebracht werden kann, wird auf verzinktem Bandstahl eine niedrige Gleitreibung bei gleichzeitig hervorragender Kompatibilität in der Verklebung und der nasschemischen Metallvorbehandlung in den der Umformung nachfolgenden Fertigungsschritten erzielt. Die Erfindung umfasst daher auch Bandstahl, der ein-oder beidseitig mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug und mit einer Beschichtung auf Basis des Umformbeschichtungsmittels versehen ist, sowie ein Verfahren, bei dem der beschichtete Bandstahl zur Herstellung eines Bauteils umgeformt wird, und das aus dem umgeformten beschichteten Bandstahl gefertigte Bauteil.

WO 2020/126518 A1

Umformbeschichtungsmittel, mit diesem Mittel beschichteter Bandstahl und dessen
Verwendung in der Herstellung von Bauteilen durch Umformen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasser basiertes Umformbeschichtungsmittel geeignet für Bandstahl umfassend eine aliphatische Organosulfonsäure, ein teilhydrolysierbares Organosilan, das eine Amino-Funktion aufweist, und ein Alkanolamin. Mit dem Umformbeschichtungsmittel, das im Auftrocknungsverfahren schichtbildend aufgebracht werden kann, wird auf verzinktem Bandstahl eine niedrige Gleitreibung bei gleichzeitig hervorragender Kompatibilität in der Verklebung und der nasschemischen Metallvorbehandlung in den der Umformung nachfolgenden Fertigungsschritten erzielt. Die Erfindung umfasst daher auch Bandstahl, der ein- oder beidseitig mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug und mit einer Beschichtung auf Basis des Umformbeschichtungsmittels versehen ist, sowie ein Verfahren, bei dem der beschichtete Bandstahl zur Herstellung eines Bauteils umgeformt wird, und das aus dem umgeformten beschichteten Bandstahl gefertigte Bauteil.

Elektrolytisch verzinkter oder schmelztauchveredelter und damit mit einem metallischen Überzug versehener Bandstahl wird vom Hersteller in Form von quasikontinuierlichem Band (Rollen, Spaltband) oder in Form von Bandabschnitten (Tafeln) geliefert und für den Transport zum Kunden temporär vor Korrosion geschützt und daher oberflächenbehandelt und beispielsweise chemisch passiviert oder phosphatiert und ggf. zusätzlich geölt. Beim Kunden wird der gelieferte verzinkte oder schmelztauchveredelte Bandstahl abgewickelt und abgetafelt und das Flacherzeugnis zur Herstellung komplexerer Halbzeuge und Bauteile umgeformt. Der Umformprozess beim Kunden beansprucht Prozessenergie, verschleißt die dort eingesetzten Umformwerkzeuge, erfordert eine hohe Präzision und verursacht Abrieb vom metallischen Überzug, der sich insbesondere beim Umformen durch Tiefziehen negativ auf die Oberflächengüte des umgeformten Bauteils auswirkt. Daher umfasst die Oberflächenbehandlung von mit einem metallischen Überzug versehenem Bandstahl regelmäßig auch eine Konditionierung, die dem ausgelieferten Band bzw. den ausgelieferten Bandabschnitten verbesserte Umformeigenschaften verleiht.

Hierfür können bei der Bandherstellung werkseitig Umformbeschichtungsmittel aufgebracht werden, die entweder allein oder im Zusammenwirken mit der zum temporären Schutz vor Korrosion herbeigeführten Oberflächenbehandlung das Umformverhalten positiv beeinflussen. So wird im Stand der Technik für elektrolytisch verzinkten Bandstahl durch eine

Vorphosphatierung und Beölung des Bandes die Umformung erleichtert und gleichzeitig eine hohe Oberflächengüte des zum Bauteil umgeformten Bandes erzielt, da der Abrieb von Zinkmaterial und dessen mechanische Einarbeitung in die Oberfläche des Bandes beim Tiefziehen aufgrund der Phosphatierung weitestgehend unterbunden wird. Allerdings kann das Konzept der Vorphosphatierung von verzinktem Bandstahl wegen der für die Umformung erforderlichen hohen Gleichmäßigkeit in der Beschaffenheit der Phosphatierung nur mit erheblichen verfahrenstechnischen Aufwand auf durch Schmelztauchveredelung erhältlichen feuerverzinktem und legierungsverzinktem Bandstahl übertragen werden.

Die Prozessführung für eine Vorphosphatierung von mittels Schmelztauchveredelung erhältlichen mit metallischen Zink- oder Aluminium-Überzügen versehenen Bandstählen ist derart aufwendig, dass für solche Flacherzeugnisse im Stand der Technik gänzlich andere Konditionierungen eingeführt wurden, die jedoch den beim Tiefziehen verursachten Abrieb des metallischen Überzuges im Vergleich zu einer Vorphosphatierung oft weniger effektiv unterdrücken können. In diesem Zusammenhang ist die Aufbringung dünner Überzüge von Zinksulfaten, wie in der US 2008/0308192 dargestellt, hervorzuheben und jüngere Entwicklungen, wie die in der WO 2015/197430 beschriebene Auftragung anorganischer Sulfat-basierter Überzüge aus wässrigen alkalischen Lösungen der jeweiligen wasserlöslichen Alkalisalze, die jeweils als Ersatz für eine Vorphosphatierung dem elektrolytisch verzinktem oder schmelztauchveredeltem Bandstahl sowohl einen temporären Korrosionsschutz als auch ausreichende Umformeigenschaften verleihen und zudem eine nachfolgende vor Korrosion schützende Vorbehandlung der umgeformten Bauteile mittels konventioneller nasschemischer Verfahren wie einer Zinkphosphatierung ermöglichen.

Die zu Halbzeugen umgeformten Bandbleche werden für die Fertigung komplexerer Bauteile, beispielsweise Automobilkarosserien, oftmals auch durch Verkleben und Schweißen zusammengefügt. Auch gilt es je nach Anwendungsfeld, die gefügten Bauteile gegenüber Ein- bzw. Ausdringen von Flüssigkeiten abzudichten oder zur Schall- und Vibrationsdämpfung zu unterfüttern. Die mit dem Umformbeschichtungsmittel ausgestatteten bzw. beschichteten Bandstahloberflächen sind jedoch nur bedingt geeignet, um zu Kleb- und Dichtstoffen eine ausreichende Adhäsion aufzubauen oder um das Schweißen zu ermöglichen.

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf, solche Umformbeschichtungsmittel für die im Anwendungsfokus der Automobilindustrie stehenden mit metallischen Überzügen von Zink oder Aluminium versehenen Bandstähle zu entwickeln, die als Beschichtung auf derartigen

Bandstählen nicht nur hervorragenden temporären Korrosionsschutz und ein mit der Vorphosphatierung von elektrolytisch verzinktem Bandstahl äquivalentes Umform- und Abriebverhalten beim Tiefziehen vermitteln, sondern zusätzlich das Verkleben oder Schweißen in den der Umformung typischerweise nachfolgenden Fertigungsstufen ohne zusätzlichen Reinigungsprozess ermöglichen und zudem eine hohe Verträglichkeit mit den dort zum Einsatz kommenden nasschemischen Vorbehandlungen, wie der dem Lackaufbau vorausgehenden korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, aufweisen.

Diesem Aufgabenprofil bei der Umformung von beschichteten mit einem metallischen Zink- oder Aluminium Überzug versehenem Bandstahl werden überraschenderweise Beschichtungen gerecht, die durch Auftrocknen („Dry-in-Place“) von Wasser basierten Umformbeschichtungsmitteln umfassend eine Organosulfonsäure, ein Amino- oder Epoxid-funktionalisiertes Organosilan und ein Alkanolamin erhältlich sind.

In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Umformbeschichtungsmittel für Bandstahl, der ein- oder beidseitig mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehen ist, enthaltend

- a) eine oder mehrere aliphatische Organosulfonsäuren (A) mit jeweils nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen,
- b) ein oder mehrere Organosilane (B), die jeweils zumindest einen hydrolysierbaren Substituenten aufweisen, der bei Hydrolyse als Alkohol, der bei einem Atmosphärendruck von 1 bar einen Siedepunkt unterhalb von 100 °C aufweist, abgespalten wird, und die am jeweiligen Silizium-Atom ein bis drei nicht hydrolysierbare Substituenten tragen, die zumindest eine primäre Amino-Gruppe und/oder Epoxid-Gruppe aufweisen, wobei die Gesamtzahl der Substituenten an den jeweiligen Siliziumatomen der Organosilane (A) vier ist, und
- c) ein oder mehrere Alkanolamine (C) mit jeweils nicht mehr als 9 Kohlenstoffatomen.

Ein erfindungsgemäßes Umformbeschichtungsmittel vermittelt nach dessen Auftrocknung auf Bandstahl hervorragende Umformeigenschaften bei niedrigem Metallabrieb. Gleichzeitig muss die aufgetrocknete Beschichtung vor dem Verkleben oder Schweißen des umgeformten Werkstückes nicht gereinigt werden und es werden insbesondere bei deren Verklebung oder Abdichten mit herkömmlichen Industrieklebern und Dichtstoffen dennoch gute Adhäsionswerte erzielt. Darüber hinaus ist das Umformbeschichtungsmittel aufgrund des Salzcharakters

wesentlicher Bestandteile des Mittels nach dessen Auftrocknen bestens kompatibel mit den der Umformung üblicherweise nachfolgenden nasschemischen Verfahrensschritten zur korrosionsschützenden Metallbehandlung.

Für die guten Umformeigenschaften essentiell sind überraschenderweise die aliphatischen Organosulfonsäuren gemäß Komponente (A), beispielsweise 1-Oktansulfonsäure, 1-Heptansulfonsäure, 1-Hexansulfonsäure, 1-Pentansulfonsäure, 1-Butansulfonsäure, 1-Propansulfonsäure, 1-Ethansulfonsäure, Methansulfonsäure und Methylendisulfonsäure, die im erfindungsgemäßen Umformbeschichtungsmittel wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Organosulfonsäuren mit nicht mehr als 3 Kohlenstoffatomen, wobei besonders gute Umformung und Kompatibilität mit nachfolgenden nasschemischen Verfahrensschritten zur korrosionsschützenden Metallbehandlung mit Umformbeschichtungsmitteln auf Basis der kommerziell gut zugänglichen Methansulfonsäure erreicht werden können, so dass diese Organosulfonsäure als Komponente (A) besonders bevorzugt ist.

Die Organosilane gemäß Komponente (B) vermitteln in der auf dem Flacherzeugnis aufgetrockneten Beschichtung eine gute Adhäsion zu in der Industrie eingesetzten konventionellen Kleb- und Dichtstoffen, ohne jedoch die guten Umformeigenschaften deutlich herabzusetzen. Hierfür weisen die Organosilane gemäß Komponente (B) einen nicht hydrolysierbaren Substituenten auf, der wiederum mit einer Amino-Gruppe oder Epoxid-Gruppe funktionalisiert ist. Ein Organosilan gemäß der Komponente (B) besitzt im Rahmen der vorliegenden Erfindung dann einen nicht hydrolysierbaren Substituenten, wenn der Substituent ein an das Silizium-Atom kovalent gebundenes Kohlenstoffatom und damit die Struktureinheit Si-C innehat, wohingegen ein Organosilan mit zumindest einem hydrolysierbaren Substituenten die Struktureinheit Si-O-C aufweist. Dem Fachmann ist bekannt, dass die Organosilane gemäß Komponente (B) in Wasser Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eingehen und daher zumindest teilweise auch in Form ihrer Silanole/Siloxane vorliegen.

Für die Adhäsion zu Bandstahl, der mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehen ist, sind Organosilane gemäß Komponente (B) bevorzugt, die im nicht hydrolysierbaren Substituenten eine primäre Amino-Gruppe aufweisen und wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus Aminosilanen mit der allgemeinen Strukturformel (I):



wobei die Substituenten X jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkoxy-Gruppen mit nicht mehr als vier, vorzugsweise nicht mehr als zwei Kohlenstoffatomen,

wobei m und n jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen im Bereich von 1-4 sind und y eine ganze Zahl im Bereich von 0-8, vorzugsweise im Bereich von 0-5, besonders bevorzugt im Bereich von 0-3 ist.

Bevorzugte Vertreter solcher Organosilane (B) gemäß der Strukturformel (I) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-(Diethylentriamino)propyltrimethoxysilan, 3-(Ethylendiamino)propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-(Diethylentriamino)propyltriethoxysilan, 3-(Ethylendiamino)propyltriethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-(Diethylentriamino)propyltriethoxysilan, besonders bevorzugt aus 3-Aminopropyltriethoxysilan.

Für ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil des Umformbeschichtungsmittels, das darin besteht als aufgetrocknete Beschichtung auf Bandstahl gute Umformbarkeit bei niedrigem Metallabrieb kombiniert mit einer guten Adhäsion zu Kleb- und Dichtstoffen zu vereinen, ist es von Vorteil, wenn das relative Verhältnis in einem bestimmten Bereich liegt. Für eine hinreichende Umformbarkeit sollte der relative Anteil an Organosulfonsäuren gemäß Komponente (A) nicht zu gering werden und das molare Verhältnis von Verbindungen der Komponente (A) zu Verbindungen der Komponente (B) beträgt daher vorzugsweise mindestens 1,0, besonders bevorzugt mindestens 1,5, insbesondere bevorzugt mindestens 2,00. Umgekehrt sollte der relative Anteil für die gewünschte adhäsive Ausstattung einer aufgetrockneten Beschichtung des Umformbeschichtungsmittels einen gewissen Schwellenwert nicht unterschreiten und das molare Verhältnis von Verbindungen der Komponente (A) zu Verbindungen der Komponente (B) ist daher vorzugsweise kleiner als 4,0, besonders bevorzugt kleiner als 3,5, insbesondere bevorzugt kleiner als 3,0.

Die im erfindungsgemäßen Umformbeschichtungsmittel enthaltenen Alkanolamine gemäß Komponente (C) sind für die Neutralsalzbildung in der aufgetrockneten Beschichtung notwendig und damit für die Kompatibilität mit den der Umformung nachfolgenden nasschemischen Verfahrensschritten zur korrosionsschützenden Metallbehandlung, die üblicherweise mittels Wasser basierter Zusammensetzungen erfolgen, beispielsweise der alkalischen Reinigung/Entfettung und der sauren Zinkphosphatierung. Die Neutralsalzbildung

erleichtert das Ablösen der aufgetrockneten Beschichtung in den jeweiligen Wasser-basierten Behandlungsbädern und erhöht so die Effizienz der korrosionsschützenden Metallbehandlung. Außerdem macht sich die Verwendung der Alkanolamine als Salzbildner im Vergleich zu Alkalien wie Natronlauge vorteilhaft auf die Adhäsion nach dem Verkleben/Abdichten bemerkbar also dann, wenn eine Reinigung der Klebe- und Dichtungsstellen prozesstechnisch nicht vorgesehen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Umformbeschichtungsmittel Alkanolaminen gemäß (C), die aliphatisch, besonders bevorzugt aliphatisch und acyclisch sind und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

Bevorzugte Vertreter der Alkanolamine der Komponente (C) des Umformbeschichtungsmittels sind ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, N-Methyldiethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin und Triisopropanolamin, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin, besonders bevorzugt aus Monoethanolamin.

Vorteilhafterweise wird der Anteil an Alkanolaminen der Komponente (C) im Umformbeschichtungsmittel derart an den Anteil der Organosulfonsäuren gemäß Komponente (A) angepasst, dass ein erheblicher Anteil der Organosulfonsäuren neutralisiert als Alkanolammoniumsalz vorliegt, da die Neutralsalzbildung, die beim Auftrocknen eines Nassfilms des Umformbeschichtungsmittels vollzogen wird, die Kompatibilität mit den dem Umformprozess nachfolgenden nasschemischen Wasser basierten Metallvorbehandlungsschritten aufgrund der dann leichten Entfernbarkeit der aufgetrockneten Beschichtung vom Metallsubstrat herstellt. In einer bevorzugten Ausgestaltung des Umformbeschichtungsmittels ist daher das molare Verhältnis von Verbindungen der Komponente (A) zu Verbindungen der Komponente (C) kleiner als 1,5, vorzugsweise kleiner als 1,2, und, für die Einstellung einer Alkalität, besonders bevorzugt kleiner als 1,0. Die Wasser basierte Umformbeschichtungsmittel ist vorzugsweise alkalisch eingestellt, um den Beizabtrag beim In-Kontakt-Bringen und Auftrocknen des Umformbeschichtungsmittels mit dem Aluminium und/oder Zinküberzug möglichst gering zu halten. Dementsprechend ist es von Vorteil, wenn das erfindungsgemäße Umformbeschichtungsmittel einen pH-Wert aufweist der vorzugsweise größer als 7, besonders bevorzugt größer als 8, ganz besonders bevorzugt größer als 8,5 ist, jedoch vorzugsweise nicht größer als 11, besonders bevorzugt nicht größer

als 10 ist. Zur Einstellung des pH-Wertes kann dem Umformbeschichtungsmittel eine pH-regulierende Verbindung hinzugegeben werden, die keine Komponente (A), (B) oder (C) darstellt und wiederum vorzugsweise ausgewählt ist aus Ammoniak oder organischen Säuren.

Die Anwesenheit bestimmter organische Säuren, die zugleich komplexierende Eigenschaften aufweisen, kann im Umformbeschichtungsmittel vorteilhaft für die Unterdrückung der Abscheidung schwerlöslicher Salze polyvalenter Metall-Kationen sein, beispielsweise von Hydroxiden/Carbonaten von aus dem Metallüberzug des Bandstahls gebeiztem Zink, so dass derartige organische Säuren ein bevorzugtes Additiv für erfindungsgemäße Umformbeschichtungsmittel darstellen. Vertreter organische Säuren, die die gewünschten Komplexbildungseigenschaften aufweisen sind, organische Phosphonsäuren, α -Hydroxycarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren jeweils mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure), Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylen-phosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Ethylen-diamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, Weinsäure und/oder Gluconsäure.

Das Wasser basierte Umformbeschichtungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthält die Aktivkomponenten mindestens in einer solchen Menge, die ausreichend ist, um in üblichen Auftragsverfahren für Flacherzeugnisse wie Bandstahl in für die Umformung hinreichender Schichtauflage aufgebracht werden zu können und für die Bereitstellung eines Konzentrates des Umformbeschichtungsmittels bestenfalls bis zu einer Menge, bei der die Stabilität des Konzentrates bis zur Herstellung der Anwendungslösung noch gegeben ist.

Für die Anwendung in üblichen Auftragsverfahren wie Walzenauftrag oder Fluten und Abquetschen ist es vorteilhaft, wenn der Gewichtsanteil an Verbindungen der Komponente (A) im anwendungsfertigen Umformbeschichtungsmittel mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%, jeweils berechnet als Menge an S und bezogen auf das Mittel beträgt. Ebenso bevorzugt ist ein Gewichtsanteil an Verbindungen der Komponente (B), der mindestens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,8 Gew.-%, jeweils berechnet als Menge an Si und bezogen auf das Mittel beträgt.

Für die Bereitstellung des Umformbeschichtungsmittels als Konzentrat ist es vorteilhaft, wenn der Gewichtsanteil an Verbindungen der Komponente (A) mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 4 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 8 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 7 Gew.-%, jeweils berechnet als Menge an S und bezogen auf das Mittel beträgt. Weiterhin bevorzugt ist ein Gewichtsanteil an Verbindungen der Komponente (B), der mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 4 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Gew.-%, jeweils berechnet als Menge an Si und bezogen auf das Mittel beträgt. Ein Umformbeschichtungsmittel ist erfindungsgemäß dann noch Wasser basiert, wenn der Gewichtsanteil an Wasser mindestens 40 Gew.-% beträgt.

Ein Umformbeschichtungsmittel gilt sowohl als anwendungsfertige Lösung als auch als Konzentrat erfindungsgemäß dann noch als Wasser basiert, wenn der Gewichtsanteil an Wasser mindestens 40 Gew.-% beträgt, wobei für die anwendungsfertige Lösung üblicherweise der Gewichtsanteil an Wasser bei mindestens 80 Gew.-% liegt.

Die Beschichtung des Bandstahls muss keine korrosionsschützende Konversion der Metalloberfläche herbeiführen, in deren Verlauf eine Passivschicht auf Basis von in Wasser schwerlöslichen anorganischen Salzen ausgebildet wird. Dementsprechend ist es vorteilhaft, wenn das Umformbeschichtungsmittel zur Bereitstellung des erfindungsgemäßen, beschichteten Bandstahls jeweils weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt jeweils weniger als 1 mg/kg bezogen auf das jeweilige Element und das Umformbeschichtungsmittel an wasserlöslichen Verbindungen enthaltend Elemente der Gruppen I B, III B – VIII B des Periodensystems enthält. Aus denselben Erwägungsgründen sind Umformbeschichtungsmittel für die Bereitstellung des erfindungsgemäßen, beschichteten Bandstahls bevorzugt die weniger als 1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,1 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/kg an wasserlöslichen Phosphaten enthalten.

Auf die Anwesenheit partikulärer organischer oder anorganischer Bestandteile, die üblicherweise zur Verbesserung der Gleitreibung eingesetzt werden können, wie Wachse oder Molybdänsulfid, kann und sollte für die Verklebbarkeit des umgeformten Bandstahls erfindungsgemäß gänzlich verzichtet werden, so dass das Umformbeschichtungsmittel erfindungsgemäß bevorzugt weniger als 1 g/kg, vorzugsweise kleiner als 0,1 g/kg partikuläre Bestandteil enthält. Der partikuläre Bestandteil eines Umformbeschichtungsmittels ist

derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens des Umformbeschichtungsmittels mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt. Die Ultrafiltration wird unter Zuspelung von entionisiertem Wasser ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) solange durchgeführt, bis im Filtrat eine Leitfähigkeit unterhalb von $10\mu\text{Scm}^{-1}$ gemessen wird.

Erfindungsgemäße Umformbeschichtungsmittel sind also bevorzugt transluzent, wobei die Transluzenz bei 20°C und einer Wellenlänge von 860 nm im Streulichtverfahren mittels DIN ISO 7027 als Trübungswert (NTU) bestimmt und ein Trübungswert unterhalb von 50 ein transluzentes Umformbeschichtungsmittel indiziert.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Bandstahl, der ein- oder beidseitig mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehen ist, wobei der Überzug auf zumindest einer Seite eine Beschichtung aufweist, die Silanole/Siloxane und Ammoniumsalze aliphatischer Organosulfonsäuren umfasst, wobei eine Schichtauflage an Schwefel realisiert ist, die im Bereich von mindestens 3 mg/m^2 , bevorzugt mindestens 4 mg/m^2 und maximal 40 mg/m^2 , bevorzugt maximal 24 mg/m^2 liegt. Derartig beschichtete Bandstähle erfüllen das Anforderungsprofil an einen Umformprozess und können hervorragend unter nur geringem Metallabrieb tiefgezogen werden, so dass Materialoberflächen des tiefgezogenen Werkstücks und die Tiefziehwerkzeuge geschont werden. Der Begriff „Bandstahl“ umfasst im Sinne der Erfindung Warmband und Kaltfeinblech. Aufgrund des Salzcharakters wesentlicher Bestandteile der Beschichtung ist der erfindungsgemäß beschichtete Bandstahl sehr gut kompatibel mit den bei dessen Abnehmern regelmäßig zum Einsatz kommenden Verfahren zur korrosionsschützenden Metallbehandlung und kann beispielsweise problemlos einer alkalischen Reinigung und nachfolgenden Phosphatierung oder chromfreien Konversionsbehandlung, insbesondere auf Basis fluoridhaltiger saurer Zusammensetzungen enthaltend Elemente der Gruppen IVB – VIB des Periodensystems, ohne Einbuße an Performanz zugeführt werden.

Als Silanol/Siloxan gelten im Rahmen des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung Hydrolyse- und Kondensationsprodukte von hydrolysierbaren Organosilanen, die in einer bevorzugten Ausgestaltung sowohl hydrolysierbare als auch nicht hydrolysierbare Substituenten aufweisen, wobei zumindest ein nicht hydrolysierbarer Substituent eine primäre Amino- oder Epoxid-Gruppe aufweist. Während ein Silanol die Struktureinheit Si-OH aufweist, ist ein Siloxan durch die Struktureinheit Si-O-Si gekennzeichnet.

In einer besonderen Ausführungsform beträgt das molare Verhältnis von Schwefel zu Silizium in der Silanole/Siloxane und Ammoniumsalze aliphatischer Organosulfonsäuren umfassenden Beschichtung vorzugsweise mindestens 1,0, besonders bevorzugt mindestens 1,5, insbesondere bevorzugt mindestens 2,0, jedoch vorzugsweise weniger als 4,0, besonders bevorzugt weniger als 3,5, insbesondere bevorzugt weniger als 3,0 ist. In diesem erfindungsgemäß bevorzugten Fenster für den relativen Anteil an Schwefel aus Organosulfonsäuren bezogen auf den Anteil an Silizium aus Silanolen/Siloxanen werden Beschichtungen erzeugt, die einerseits als solche ein Verkleben mit in der Teilefertigung üblichen Kleb- und Dichtstoffen erlauben und dabei eine gute Adhäsion erbringen, und bei denen andererseits gewährleistet ist, dass der Anteil an Silanolen/Siloxanen zur Vermittlung der Adhäsion keine Werte überschreitet, für die die guten Tiefzieheigenschaften auf dem Bandstahl nicht mehr aufrechterhalten werden können.

In einer besonderen Ausführungsform liegt die Schichtauflage für eine ausreichend niedrige Gleitreibung beim Tiefziehen bei mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 mg Schwefel pro m². Soll der zum Umformen beschichtete Bandstahl in nachfolgenden Fertigungsstufen einer korrosionsschützenden Konversionsbehandlung zugeführt werden, so ist bevorzugt, dass die Schichtauflage nicht größer als 40, bevorzugt maximal 24 Schwefel pro m² beträgt. Die auf dem mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehenen Bandstahl erzielte Schichtauflage an Schwefel und Silizium kann mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt werden.

Erfindungsgemäß liegt ein Zink- oder Aluminium-Überzug vor, wenn der metallische Überzug mindestens zu 50 At.-% aus dem jeweiligen Element zusammengesetzt ist und vorzugsweise in einer Schichtauflage bestimmt nach DIN EN 10346 : 2015 von mindestens 20 g/m², besonders bevorzugt von mindestens 40 g/m² aufgebracht ist, wobei als Legierungsbestandteile des metallischen Überzuges insbesondere Magnesium, Eisen und/oder Silizium in Frage kommen. Derartige Bandstahlsorten sind vorzugsweise elektrolytisch verzinkter Bandstahl sowie schmelztauchveredelte Bandstähle, die wiederum vorzugsweise mit Überzügen aus Aluminium-Silizium (AS), Aluminium-Zink (AZ), Zink (Z), Zink-Eisen (ZF), Zink-Aluminium (ZA) und Zink-Magnesium (ZM) ausgestattet sind. Für die Umformung durch Tiefziehen besonders geeignete mit metallischen Überzügen versehene Bandstähle - und daher für das erfindungsgemäße Verfahren besonders relevant und daher bevorzugt - sind elektrolytisch verzinkter oder schmelztauchveredelter Bandstahl mit einem

Anteil von mindestens 50 At.-% an Zink im metallischen Überzug, besonders bevorzugt ein Überzug ausgewählt aus Zink (Z), Zink-Eisen (ZF), Zink-Aluminium (ZA) oder Zink-Magnesium (ZM).

Bandstahl gemäß dem zweitem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise erhältlich in einem Verfahren, bei dem auf die blanke Oberfläche zumindest einer Seite des Bandstahls, die mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehen ist, ein Nassfilm eines Wasser basierten Umformbeschichtungsmittels gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung aufgebracht und eingetrocknet wird, wobei sämtliche im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen des Umformbeschichtungsmittels mit eingeschlossen sind.

Die Oberfläche des Bandstahls gilt im Sinne der vorliegenden Erfindung dann als „blank“, wenn sie in einer Alternative unmittelbar der Fertigungsstufe der Aufbringung des metallischen Überzuges, also der elektrolytischen Verzinkung oder Schmelztauchveredelung des Bandstahls, entstammt, wobei die Fertigungsstufe der Aufbringung des metallischen Überzuges auch ein nachgelagertes Dressieren bzw. Kaltnachwalzen und/oder Recken bzw. Streckbiegen des mit dem metallischen Überzug versehenen Bandstahls umfasst. Das Dressieren bzw. Kaltnachwalzen dient einerseits der Härtung und andererseits der Aufprägung einer Oberflächentextur für einen matten optischen Eindruck der Metalloberfläche. Das Dressieren bzw. Kaltnachwalzen erfolgt häufig unter Einsatz von mild-alkalischen Reinigern und endet sodann mit einer Spüle zur Entfernung von auf der Materialoberfläche anhaftenden Reinigerbestandteilen und Metallabrieb. In einer anderen Alternative ist die Oberfläche „blank“ unmittelbar nach einem Reinigungsschritt, um insbesondere eine zuvor aufgebrachte Ölschicht zu beseitigen.

Das Aufbringen des wässrigen Umformbeschichtungsmittels wird durch Auftrag einer definierten Menge oder durch Auftrag einer Überschussmenge auf den durchlaufenden Bandstahl durchgeführt. Das Beschichten erfolgt mittels Spritzen/Abquetschen-Einrichtungen, Rollenbeschichtungs-Einrichtungen, Coater, aber ggf. auch durch andere Verfahren, wie z.B. Rotationsbeschichtung. Bei diesen Verfahren können viele Parameter variiert werden. Die Rollenschichtung erfolgt mit einer Bandgeschwindigkeit von 30 bis 120 m/min. Dann sind üblicherweise relative Rollengeschwindigkeiten im Einsatz, die sich sehr großzügig im Bereich von 50% bis 150% der Bandgeschwindigkeit bewegen. Bei einer Coaterapplikation kommen dazu noch die Geschwindigkeiten der Tauchrollen, die die Zusammensetzung aus der

Vorlagewanne über einen definierten Spalt auf die Auftrags- oder Abquetschrolle übertragen. Für diesen Spalt, aber auch für den Spalt bei der finalen Einstellung des Nassfilms durch die Auftragsrollen werden Drucke vorgegeben, die zu konkreten Nassfilmen führen. Diese bewegen sich im Bereich von 0,5 – max. 5 bar. Alternativ wird die Spalteinstellung direkt über Kräfte definiert, die aber je nach Hersteller des Coaters stark variieren können. Das Umformbeschichtungsmittel wird auf der Oberfläche gleichmäßig verteilt. Der Nassfilm wird anschließend zeitnah in einen Trockenfilm umgewandelt.

Die Kontaktzeit der Flüssigkeit vor dem Trocknen beträgt nur einige Zehntel einer Sekunde bis hin zu maximal 15 Sekunden, bevor die „Erzeugung“ des Trockenfilms durch Entzug des Wassers im Trockner beginnt. Diese Trocknung wird vorzugsweise durch Aufheizen des Bandstahls auf eine Spitzentemperatur (sogenannte PMT bzw. „Peak-Metal-Temperature“) von zumindest 40 °C, besonders bevorzugt von zumindest 60 °C, jedoch nicht oberhalb von 250°C, vorzugsweise von nicht mehr als 150 °C, besonders bevorzugt von nicht mehr als 120 °C herbeigeführt. Das Trocknen kann durch Aufprägen einer Luftströmung zusätzlich unterstützt und beschleunigt werden.

Der beschichtete Bandstahl gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich mit einer Ölaufgabe versehen werden, um die Korrosionsanfälligkeit und die Bildung von Korrosionsprodukten bei Transport und Lagerung, insbesondere in aufgerollter Form, zu reduzieren. Häufig wirkt sich eine Beölung auch positiv auf das Umformverhalten des Bandstahls in nachgelagerten Fertigungsstufen aus. Die Ölschicht sollte jedenfalls so ausgewählt sein, dass sie mit milden, nicht die Oberfläche angreifenden Reinigern entfernt werden kann, beispielsweise im Zuge einer korrosionsschützenden Metallbehandlung.

Im Rahmen des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung wird auch ein Umformverfahren unter Verwendung des gemäß dem zweiten Aspekt dieser Erfindung beschichteten Bandstahls erfasst. Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils oder Halbzeugs durch Umformen umfassend oder bestehend aus mindestens den folgenden Verfahrensschritten:

- (A) Bereitstellen eines Stahlblechs oder einer Stahlplatte, wobei mindestens eine Seite des Stahlblechs oder der Stahlplatte mindestens mit dem Umformbeschichtungsmittel beschichtet ist,
- (B) Einbringen des Stahlblechs oder der Stahlplatte aus Schritt (A) in ein formgebendes Werkzeug, und

- (C) Ausformen des Stahlblechs oder der Stahlplatte, um das Bauteil oder Halbzeug zu erhalten,
sowie gegebenenfalls
- (D) Beschneiden und/oder Lochen und anschließendes Auswerfen des Bauteils oder Halbzeugs.

In einer Ausführung ist das Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausformen in Schritt (C) durch einen Stempel oder mittels mindestens eines Fluids, beispielsweise Wasser, erfolgt.

In einer weiteren Ausführung erfolgt das Umformen in Schritt (C) bei einer Temperatur von 5 bis 100 °C.

Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Umformbeschichtungsmittels wird gewährleistet, dass

- das Bauteil im Vergleich zu bestehenden Systemen besser geklebt werden kann, insbesondere mit crashrelevanten Klebern, die im Bereich der automobilen Fertigung für die Verklebung von solchen Strukturbauteile eingesetzt werden, die im Crashfall in besonderem Maße in der Lage sind, Stoßenergie aufzunehmen und zu dissipieren,
- die Eigenschaften, beispielsweise Schweißbarkeit, des hergestellten Bauteils nicht gestört werden,
- das Bauteil im Vergleich zu bestehenden Systemen gleich oder besser lasergeschweißt (gelötet) werden kann, vorteilhaft ohne jegliche Beölung oder Beschichtung oder Oxidschicht.

Eine weiterte Ausführung betrifft das Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt (A) bereitgestellte Stahlblech oder die bereitgestellte Stahlplatte keinem vorherigen Reinigungsschritt unterzogen werden muss. Der Reinigungsschritt dient ausschließlich dem Entfernen von Verunreinigungen, insbesondere Partikel, das erfindungsgemäße Umformbeschichtungsmittel ist davon nicht betroffen und wird insbesondere nicht entfernt.

In einer Alternative ist ein Umformverfahren umfasst, bei dem beschichteter Bandstahl gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung ggf. zusätzlich beölt und anschließend tiefgezogen wird. Das Tiefziehen ist eine spezielle Ausgestaltung eines Umformprozesses und umfasst das Zugdruckumformen eines Flacherzeugnisses zu einem einseitig offenen Hohlkörper unter Verwendung eines starren Werkzeuges. Der beschichtete Bandstahl nach

dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird dazu vorzugsweise vor dem Tiefziehen, jedoch nach einer optionalen Beölung, zugeschnitten und vorzugsweise Zuschnitte ausgewählt aus Ronden, Tafeln, Platten oder Platinen erstellt.

Das Umformverfahren durch Tiefziehen im Rahmen des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung erfolgt also mit einem Formwerkzeug durch Pressen und vorzugsweise derart, dass das Anpressen des Formwerkzeuges auf der die Beschichtung aufweisenden Seite des Bandstahls erfolgt.

Die gemäß dem Umformverfahren tiefgezogenen beschichteten Bandstahlzuschnitte oder Bauteile bzw. Halbzeuge werden sodann in nachfolgenden Fertigungsstufen zu komplexeren Bauteilen weiterverarbeitet, und dabei insbesondere durch Schweißen, Kleben und Dichten mit anderen Bauteilen problemlos verbunden. Dementsprechend betrifft die Erfindung im Rahmen ihres zweiten Aspekts auch ein durch Umformen gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung hergestelltes Bauteil oder ein Bauteil bestehend aus mindestens einem gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung umgeformten Bandstahlzuschnitt, das vorzugsweise ausgewählt ist aus Automobilkarosserieteilen, Wärmetauschern, weißer Ware, Profilen, Rohren, Dosen, Tanks oder Wannen. Diese Bauteile können aufgrund der Art der im ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung bereitgestellten Beschichtung unmittelbar den üblichen nasschemischen Prozessschritten zur korrosionsschützenden Metallbehandlung umfassend Reinigung, Konversionsschichtbildung und ggf. Lackierung, insbesondere kathodische Elektrotauchlackierung, zugeführt werden.

Ausführungsbeispiele:

Es wurden auf Blechabschnitte (50 x 400 mm) von feuerverzinktem Bandstahl (DX56+Z140MC) verschiedene Umformbeschichtungsmitteln aufgetrocknet und dafür eine solche Nassfilmauflage der in der Tabelle 1 gelisteten Rezepturen mittels Laborcoater aufgebracht, dass nach dem Eintrocknen bei 50°C im Trockenschrank eine Schichtauflage an Schwefel von 20 mg/m² realisiert war. Die Schichtauflage an Schwefel wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalysator (Fa. Thermo Fisher Scientific, Niton® XL3t 900) bestimmt.

Tab. 1
Rezepturen anwendungsfertiger Umformbeschichtungsmittel

	Silan ^{1,2} (g/kg)	MSS ³ (g/kg)	MEA ⁴ (g/kg)	Molverhältnis MSS : Silan
E1	2,0 ¹	3,75	4,9	4,3
E2	3,0 ¹	3,75	4,9	2,9
E3	9,0 ²	9,0	6,0	2,1
		H ₂ SO ₄		Molverhältnis H ₂ SO ₄ : Silan
CE1	2,0 ¹	3,75	4,9	4,2

¹ (3-Aminopropyl)triethoxysilan
² Dynasylan® HYDROSIL 1153 (Fa. Evonik Industries AG); Aktivgehalt 88%
³ MSS: Methansulfonsäure
⁴ MEA: Monoethanolamin

Die derart beschichteten Blechabschnitte wurden sodann im Streifenzugtest vermessen. Dazu wurden die beschichteten Blechabschnitte zwischen zwei flächigen Metallbacken eingespannt und unter konstanter Krafteinwirkung in Einspannrichtung aus der Einspannung durch die Metallbacken eine definierte Strecke herausbewegt und die dafür benötigte Kraft in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Nachdem der Blechabschnitt die definierte Strecke aus der Einspannung herausbewegt wurde, wurde der Streifenzugtest an derselben Stelle des Blechabschnittes unter gleichen Bedingungen wiederholt und insgesamt zehnmal durchgeführt. Der Reibungskoeffizient lag bei allen Beschichtungen bei in etwa 0,1, was eine ausreichende Umformbarkeit beim Tiefziehen indiziert.

Die Verklebbarkeit von mit der Rezeptur E3 beschichteten Blechabschnitten mit handelsüblichen Industrieklebstoffen wurde ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in der Tabelle 2 zusammengefasst und zeigen zum einen, dass die Verklebbarkeit grundsätzlich

gegeben ist, und zum anderen, dass die Verklebung beschichteter Blechabschnitte nach Auslagerung in einer korrosiven Umgebung eine gegenüber unbeschichteten Blechabschnitten verbesserte Adhäsion aufweist.

Tab. 2

Zug-Scher-Beanspruchung in MPa nach dem Verkleben jeweils vor und nach einer Auslagerung in Salzwasser

Teroson®	Verklebbarkeit ¹			
	beschichtet (E3)		Unbeschichtet	
	Salzwasserauslagerung ² 21 Tage bei 70°C			
	vor	Nach	vor	Nach
EP8026	16,5	10,9	16,6	9,3
EP5090	17,8	10,9	17,5	7,1
RB3208	0,4	0,3	0,4	0,2

® Produktreihe der Henkel AG & Co.KGaA

1 Die Präparation der Prüfkörper, deren Verklebung und die Bestimmung der Zug-Scher-Beanspruchung erfolgte nach DIN EN 1465:2009

2 Auslagerung erfolgte in 5 Gew.-%iger NaCl-Lösung durch Eintauchen

Im Vergleich mit den Rezepturen E1 und E2 wies die Rezeptur E3 nach Verklebung mit den in Tabelle 2 gelisteten Industrieklebstoffen als eingetrocknete Beschichtung auf den Blechabschnitten die höchsten Werte bei Zug-Scherbeanspruchung nach DIN EN 1465:2009 auf, wohingegen die Rezeptur CE1 eine nur unzureichende Verklebbarkeit mit deutlich abfallenden Werten in der Zug-Scherbeanspruchung vermittelte.

Die Phosphatierbarkeit (Reinigung mit Bonderite® C-AK 11566-1 im Tauchen bei 60°C für 3 Minuten; Phosphatierung mit Bonderite® M-ZN 2798 bei 50°C für 3 Minuten; Nachspüle mit Bonderite® M-PT 54 NC bei 40°C für 1 Minute jeweils Produkte der Henkel AG & Co. KGaA) war in allen Fällen gegeben und es wurden deckende, homogene Zinkphosphatüberzüge erhalten.

Patentansprüche

1. Wasser basiertes Umformbeschichtungsmittel enthaltend
 - a) eine oder mehrere aliphatische Organosulfonsäuren (A) mit jeweils nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen,
 - b) ein oder mehrere Organosilane (B), die jeweils zumindest einen hydrolysierbaren Substituenten aufweisen, der bei Hydrolyse als Alkohol, der bei einem Atmosphärendruck von 1 bar einen Siedepunkt unterhalb von 100 °C aufweist, abgespalten wird, und die am jeweiligen Silizium-Atom ein bis drei nicht hydrolysierbare Substituenten tragen, die zumindest eine primäre Amino-Gruppe und/oder Epoxid-Gruppe aufweisen, wobei die Gesamtzahl der Substituenten an den jeweiligen Siliziumatomen der Organosilane (A) vier ist,, und
 - c) ein oder mehrere Alkanolamine (C) mit jeweils nicht mehr als 9 Kohlenstoffatomen.
2. Umformbeschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosulfonsäuren (A) nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome aufweisen und vorzugsweise ausgewählt sind aus Methansulfonsäure.
3. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosilane (B) eine primäre Amino-Gruppe im nicht-hydrolysierbaren Substituenten aufweisen und ausgewählt sind aus Aminosilanen mit der allgemeinen Strukturformel (I):



wobei die Substituenten X jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkoxy-Gruppen mit nicht mehr als vier, vorzugsweise nicht mehr als zwei Kohlenstoffatomen,

wobei m und n jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen im Bereich von 1-4 sind und y eine ganze Zahl im Bereich von 0-8, vorzugsweise im Bereich von 0-5, besonders bevorzugt im Bereich von 0-3 ist.

4. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosilane (B) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3-(Diethylentriamino)propyltrimethoxysilan, 3-(Ethylendiamino)propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-(Diethylentriamino)propyltriethoxysilan, 3-(Ethylendiamino)propyltriethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-(Diethylentriamino)propyltriethoxysilan, besonders bevorzugt aus 3-Aminopropyltriethoxysilan.
5. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkanolamine (C) aliphatisch, vorzugsweise aliphatisch und acyclisch sind und besonders bevorzugt nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweisen.
6. Umformbeschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkanolamine (C) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, N-Methyldiethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin und Triisopropanolamin, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin, besonders bevorzugt aus Monoethanolamin.
7. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Verbindungen der Komponente (A) zu Verbindungen der Komponente (B) kleiner als 4,0, vorzugsweise kleiner als 3,5, besonders bevorzugt kleiner als 3,0 ist, jedoch vorzugsweise mindestens 1,0, vorzugsweise mindestens 1,5, besonders bevorzugt mindestens 2,0 beträgt.

8. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Verbindungen der Komponente (A) zu von Verbindungen der Komponente (C) kleiner als 1,5, vorzugsweise kleiner als 1,2, besonders bevorzugt kleiner als 1,0 ist.
9. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Mittels größer als 7, vorzugsweise größer als 8, besonders bevorzugt größer als 8,5, jedoch vorzugsweise nicht größer als 11, besonders bevorzugt nicht größer als 10 ist.
10. Umformbeschichtungsmittel nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der partikuläre Bestandteil des Mittels kleiner als 1 g/kg, vorzugsweise kleiner als 0,1 g/kg jeweils bezogen auf das Mittel ist.
11. Bandstahl, der ein- oder beidseitig mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehen ist, wobei der Überzug auf zumindest einer Seite eine Beschichtung aufweist, die Silanole/Siloxane und Ammoniumsalze aliphatischer Organosulfonsäuren umfasst, wobei eine Schichtauflage an Schwefel realisiert ist, die im Bereich von 3-40 mg/m² liegt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Silizium vorzugsweise mindestens 0,4 und höchstens 0,6 beträgt.
12. Bandstahl nach Anspruch 11 erhältlich in einem Verfahren, bei dem auf die blanke Oberfläche zumindest einer Seite des Bandstahls, die mit einem metallischen Zink- oder Aluminiumüberzug versehen ist, ein Nassfilm eines Wasser basierten Umformbeschichtungsmittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 aufgebracht und eingetrocknet wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils durch Umformen umfassend mindestens die folgenden Verfahrensschritte:
 - (A) Bereitstellen eines Stahlblechs oder einer Stahlplatte, wobei mindestens eine Seite des Stahlblechs oder der Stahlplatte mindestens mit dem Umformbeschichtungsmittel beschichtet ist,

- (B) Einbringen des Stahlblechs oder der Stahlplatte aus Schritt (A) in ein formgebendes Werkzeug, und
 - (C) Ausformen des Stahlblechs oder der Stahlplatte, um das Bauteil zu erhalten, sowie gegebenenfalls
 - (D) Beschneiden und/oder Lochen und anschließendes Auswerfen des Bauteils.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausformen in Schritt (C) durch einen Stempel oder mittels mindestens eines Fluids erfolgt.
15. Bauteil hergestellt gemäß Anspruch 13 oder 14 ausgewählt aus Automobilkarosserieteilen, Wärmetauschern, weißer Ware, Profilen, Rohren, Dosen, Tanks oder Wannen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/083795**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C09D 183/06**(2006.01)i; **C09D 183/08**(2006.01)i; **C09D 4/00**(2006.01)i; **C23C 22/53**(2006.01)i; **C23C 22/56**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; C23C; C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102013215440 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12 February 2015 (2015-02-12) abstract; table 1	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2019

Date of mailing of the international search report

07 January 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Dalet, Pierre

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/083795

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102013215440	A1	12 February 2015	BR	112016002647	A2	01 August 2017
				CA	2920453	A1	12 February 2015
				CN	105980601	A	28 September 2016
				DE	102013215440	A1	12 February 2015
				EP	3030690	A1	15 June 2016
				ES	2653684	T3	08 February 2018
				HU	E035434	T2	02 May 2018
				JP	2016527402	A	08 September 2016
				PL	3030690	T3	30 March 2018
				US	2016152838	A1	02 June 2016
				WO	2015018873	A1	12 February 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/083795

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D183/06 C09D183/08 C09D4/00 C23C22/53 C23C22/56 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D C23C C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2013 215440 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12. Februar 2015 (2015-02-12) Zusammenfassung; Tabelle 1 -----	1-15
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Dezember 2019		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 07/01/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Dalet, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/083795

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102013215440 A1	12-02-2015	BR 112016002647 A2	01-08-2017
		CA 2920453 A1	12-02-2015
		CN 105980601 A	28-09-2016
		DE 102013215440 A1	12-02-2015
		EP 3030690 A1	15-06-2016
		ES 2653684 T3	08-02-2018
		HU E035434 T2	02-05-2018
		JP 2016527402 A	08-09-2016
		PL 3030690 T3	30-03-2018
		US 2016152838 A1	02-06-2016
		WO 2015018873 A1	12-02-2015
