

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 86104328.9

②② Anmeldetag: 28.03.86

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 F 11/14**
C 23 F 11/12, B 05 D 7/14
C 09 D 5/08
//C10M105/36, C10M105/58

③① Priorität: 04.04.85 JP 70090/85

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.11.86 Patentblatt 86/45

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR IT NL SE

⑦① Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

⑦② Erfinder: **Nagae, Yoshio**
17-10, 1-Chome Ryosei
Ayase-Shi Kanagawa-Ken(JP)

⑦② Erfinder: **Kawakami, Takashi Nihon Parkerizing**
Ichikawa
Kormitory 27-3, 1-Chome Motokitakata
Ichikawa-Shi Chiba-Ken(JP)

⑦④ Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑤④ **Verfahren zum Beschichten einer Metalloberfläche mit Schmieröl.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum Beschichten einer Metalloberfläche, insbesondere aus Eisenwerkstoffen, wird zwecks Verbesserung des Korrosionsschutzes, der Schmiereigenschaft, der Lackierbarkeit, aber auch der Entfernbareit ein Schmieröl, das neben Zitronensäureester 5 bis 40 Gew.-% eines Reaktionsproduktes aus organischer Carbonsäure und Amin enthält, in einer Menge von 4 bis 250 mg/m² durch elektrostatisches Beschichten aufgebracht.

Als Zitronensäureester verwendet man vorzugsweise solche, deren sämtliche Carboxylgruppen mit 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Alkoholen verestert sind. Das zusätzlich im Schmieröl enthaltene Reaktionsprodukt ist vorzugsweise aus Carbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen und sekundären oder tertiären Aminen gebildet.

EP 0 200 001 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten einer Metalloberfläche mit einem Zitronensäureester enthaltenden Schmieröl sowie dessen Anwendung auf die Beschichtung von Metalloberflächen aus Eisenwerkstoffen.

Üblicherweise werden Metallbleche, z.B. Stahlbleche oder Bleche aus verzinnem Stahl, für die Herstellung von Dosen oder ähnlichen Behältern mit einem korrosionsschützenden Schmieröl behandelt, um auf diese Weise die Bildung von Korrosion oder Abriebstellen während Transport und Lagerung zu verhindern. Im Hinblick auf die Lackierbarkeit bzw. die Entfernbarekeit des Schmieröls mit irgendwelchen Reinigungsmitteln müssen jedoch die erzeugten Schichten extrem dünn sein. Mit zunehmendem Versand oder Export von Blechen hat sich die Bedeutung derartiger Schmieröle stark erhöht.

Im allgemeinen hat man bisher Dioctylsebazat auf die Bleche aufgebracht und anschließend mit einem, einen flüchtigen Korrosionsinhibitor aufweisenden Korrosionsschutzpapier verpackt. Der auf diese Weise erhaltene Korrosionsschutz ist jedoch unbefriedigend. Auch ist die Entfernbarekeit dieser Öle schwierig, so daß es in der Folgebehandlung zu ungenügender Lackhaftung oder ungleichmäßiger Metallabscheidung kommen kann.

Es ist auch bekannt, Schmieröle auf Basis

Zitronensäureester aufzubringen (US-PS 3 923 471, US-PS 4 287 741). Dabei sind zwar die elektrostatische Beschichtbarkeit, das Schmiervermögen und die Lackhaftung befriedigend, jedoch sind vermittelter Korrosionswiderstand und Entfernbarekeit des Schmieröls mangelhaft.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen mit Schmieröl bereitzustellen, das nicht mit den bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteilen behaftet ist und zu behandelten Metalloberflächen führt, die bezüglich Korrosionswiderstand, Schmiervermögen, Lackier- und Bedruckbarkeit sowie Reinigung überlegene Ergebnisse aufweisen.

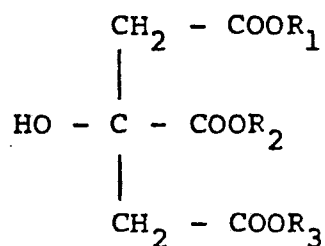
Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf die Metalloberfläche ein Schmieröl, das neben Zitronensäureester 5 bis 40 Gew.-% eines Reaktionsproduktes aus organischer Carbonsäure und Amin enthält, in einer Menge von 4 bis 250 mg/m² durch elektrostatisches Beschichten aufbringt.

Der Gehalt an Reaktionsprodukt ist als Anteil am Schmieröl angegeben.

Um zur vorgenannten Lösung zu gelangen, wurden zahlreiche Versuche durchgeführt. Sie dienten hinsichtlich des Schmieröls der Ermittlung des vermittelten Korrosionsschutzes, des Schmiervermögens, der Verträglichkeit mit Lacken und Druckfarben sowie der Entfernbarekeit, hinsichtlich der elektrostatischen

Applizierbarkeit der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit. Bei den zuletzt erwähnten Untersuchungen ist zu berücksichtigen, daß Schmieröle mit hoher elektrischer Leitfähigkeit praktisch nicht mit elektrischen Ladungen zu versehen und daher kaum elektrostatisch zu versprühen sind. Wenn überhaupt, werden nur ungleichmäßige Filme erzeugt. Als unabdingbare Eigenschaft des Schmieröls war mithin auch eine geringe elektrische Leitfähigkeit gefordert.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, ein Schmieröl aufzubringen, dessen Zitronensäureester die Formel



besitzt, wobei R_1 , R_2 und R_3 Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

Bei höheren Kohlenstoffketten geht die Entfernbarekeit des Schmieröles zurück.

Besonders geeignete Zitronensäureester sind Trimethylcitrat, Triethylcitrat, Tripropylcitrat, Tributylcitrat und Trioctylcitrat.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung

besteht darin, auf die Metalloberfläche ein Schmieröl aufzubringen, dessen Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure der Formel



gebildet ist, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 18 C-Atomen ist.

Wenn die Kohlenwasserstoffkette der Carbonsäure 2 oder nur 1 C-Atom enthält, ist der erzielte Korrosionsschutz unbefriedigend und steigt die elektrische Leitfähigkeit des Schmieröls mit der Folge erschwerter Aufbringung des Filmes. Wenn der Kohlenwasserstoffrest 19 oder mehr C-Atome aufweist, ist die Entfernbarekeit des Schmieröles herabgesetzt.

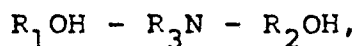
Die zum Einsatz kommenden Carbonsäuren können sowohl aliphatischer als auch aromatischer Natur sein. Geeignet sind beispielsweise Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Oleinsäure, Benzoessäure, Toluylsäure, p-Nitrobenzoessäure und tert-Butylbenzoessäure. Im Hinblick auf Korrosionsschutz, Entfernbarekeit, Geruch und elektrische Leitfähigkeit sind Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure und Benzoessäure besonders bevorzugt.

Primäre Amine sind wegen eventueller Geruchsbelästigungen weniger geeignet. Daher sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, ein Schmieröl aufzubringen, dessen Reaktionsprodukt aus einem sekundären

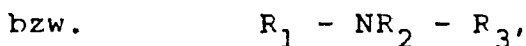
oder tertiären Amin gebildet ist. Derartige Amine sind Di- oder Trialkylamin, wie Di- oder Tri-methylamin, -ethylamin, -butylamin, sowie Ethylhexylamin, aber auch Aminoalkohole, wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Dibutylethanolamin, Dihexylethanolamin und dergl. Schließlich können auch Cyclohexylamine, wie Dicyclohexylamin, sowie Morpholin, Diethanolamin und Methylmorpholin eingesetzt werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß bei Einsatz eines Reaktionsproduktes, das mit einem 3 OH-Gruppen aufweisenden Amin hergestellt worden ist, der Korrosionsschutz verringert und die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Demzufolge ist es vorteilhaft, ein Schmieröl aufzubringen, dessen Reaktionsprodukt aus einem Amin gebildet ist, das maximal 2 OH-Gruppen aufweist.

Demnach besitzen besonders geeignete Aminverbindungen folgende allgemeine Formel:



wobei R_1 und R_2 Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 4 C-Atomen und R_3 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen,



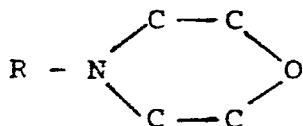
wobei R_1 , R_2 und R_3 Kohlenwasserstoff-Reste mit 1

bis 8 C-Atomen,

bzw. $\text{H}_2\text{N} - \text{R}$,

wobei P Kohlenwasserstoff-Reste mit 6 C-Atomen,

bzw.



wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 4 C-Atomen,

bzw. $\text{R}_1 - \text{NR}_2 - \text{R}_3$,

wobei R_1 und R_2 Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 8 C-Atomen und R_3 ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen

bedeuten.

Das Mol-Verhältnis von organischer Carbonsäure zu Amin ist vorzugsweise 1 : 1.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, daß bei einem

Anteil am Schmieröl unter 5 Gew.-% der Korrosionsschutz abnimmt. Bei einem Anteil des Reaktionsproduktes über 40 Gew.-% am Schmieröl steigt die elektrische Leitfähigkeit, so daß die Applikation erschwert wird. Schließlich wurde festgestellt, daß bei Schichtgewichten unter 4 mg/m^2 die erzeugten Schichten uneinheitlich sind, während Schmiervermögen und Korrosionsschutz geschwächt werden. Bei Schichtgewichten über 250 mg/m^2 werden Lackauftrag und Bedruckung sowie die Entfernbarekeit des Schmieröls erschwert.

Das innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende Schmieröl kann weitere, an sich übliche Zusätze, wie tierisches oder pflanzliches Öl oder synthetische Ester, z.B. Dioctylsebazat, oder acetyliertes Trialkylcitrat, zur Einstellung von Viskosität und Leitfähigkeit enthalten. Tenside können zur Verbesserung der Entfernbarekeit des Schmieröls eingebracht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zum Beschichten einer Vielzahl von Metalloberflächen geeignet. Mit besonderem Vorteil ist es auf die Beschichtung von Blech oder Band aus Stahl bzw. verzinnem Stahl anwendbar. Eine besonders geeignete Stahlqualität ist sogenannter "tin-free-steel", unter dem man Stahl mit Kombinationsschichten aus metallischem Chrom (z.B. $0,02$ bis $0,05 \text{ g/m}^2$) und darauf aufgelagertem Chromhydroxid (z.B. $0,2$ bis $0,5 \text{ g/m}^2$, berechnet als $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$), versteht. Diese Schichten werden durch kathodische Schaltung aus Chromsäure und Schwefelsäure oder Fluorwasserstoff enthaltenden Elektrolyten erzeugt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele

beispielsweise und näher erläutert.

Zur Ermittlung der Versuchsergebnisse dienten die nachfolgend aufgeführten Tests.

Schmiervermögen: Für die Testbleche wurde der Reibungsbeiwert mit Hilfe der Bauden'schen Testvorrichtung ermittelt.

Korrosionswiderstand: 5 Testbleche mit den Abmessungen 75 x 150 mm wurden beschichtet, mit Tarpaulin-Papier zu einem Paket gewickelt und an den Enden mit Klebband verschlossen. Das Paket wurde dann für die Dauer von 20 Tagen in die auf 50°C und 90 % relative Luftfeuchtigkeit gehaltene Testvorrichtung gegeben.

Schmieröl-Entfernbarkeit: Testbleche wurden in eine 2 Gew.-%ige Natronlauge bei 80°C gegeben und mit Wasser gespült. Die Zeitdauer bis zur vollständigen Benetzbarkeit mit Wasser wird bestimmt (je geringer die Zeitdauer ist, desto besser ist die Entfernbarkeit).

Lackhaftung: Die Bleche werden mit einem Epoxiphenol-Lack für Dosen derart überzogen, daß nach dem Härten des Lackes ein Schichtgewicht von $50 \pm 5 \text{ mg/dm}^2$ resultiert. Die Härtung erfolgt bei 200 bis 205°C während einer Zeitdauer von 10 min. Danach werden die Bleche bis auf die Metalloberfläche mit einem Gitterschnitt versehen, so daß Quadrate von 1 mm^2 Größe entstehen. Danach wird der Grad des Abplatzens ermittelt und bewertet.

Beispiel 1

1 Mol Caprylsäure und 1 Mol Dibutylamin wurden miteinander vermischt und bei einer Temperatur von 50 bis 60°C mit einem Rührer während einer Zeitdauer von 30 min zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Dibutylaminsalz der Caprylsäure wurde in einer Menge von 30 Teilen mit 70 Teilen Triethylcitrat vermischt. Auf diese Weise wurde ein korrosionsschützendes Schmieröl erhalten, dessen elektrische Leitfähigkeit 1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt.

Das Schmieröl wurde elektrostatisch auf Schwarzblech mittels einer Beschichtungsvorrichtung aufgebracht, so daß ein einheitliches Schichtgewicht von 25 mg/m^2 resultierte. Das auf diese Weise behandelte Blech wurde dann auf Abschnitte der Größe 70 mm x 150 mm geschnitten und den Tests bezüglich Schmiervermögen, Korrosionswiderstand, Schmieröl-Entfernbarkeit und Lackierbarkeit unterworfen. Die Ergebnisse des Tests finden sich in der abschließenden Tabelle.

Beispiel 2

Zur Herstellung des Reaktionsproduktes diente 1 Mol Laurinsäure und 1 Mol Diethylethanolamin. Beide Verbindungen wurden miteinander vermischt und bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 60°C während einer Zeitdauer von 30 min gerührt. 30 Teile des auf diese Weise erhaltenen Diethylethanolaminsalzes der Laurinsäure und 70 Teile Tributylcitrat wurden unter Bildung eines korrosionsschützenden Schmieröls vermischt. Die Leitfähigkeit des Schmieröls betrug 5,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Die Untersuchung des Schmieröles erfolgte entsprechend den Angaben in Beispiel 1. Die Ergebnisse befinden sich ebenfalls in der abschließenden Tabelle.

Beispiel 3

1 Mol Laurinsäure und 1 Mol Morpholin wurden vermischt und bei einer Temperatur von 50 bis 60°C während 30 min unter Rühren zur Reaktion gebracht. 30 Teile des Morpholinsalzes der Laurinsäure und 70 Teile Triisopropylcitrat wurden unter Bildung eines Schmieröles mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 5,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vermischt. Die elektrostatische Beschichtung und die Überprüfung der Qualität des Schmieröles erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel 4

1 Mol tert-Butylbenzoesäure und 1 Mol Dibutylethanolamin wurden vermischt und während einer Zeit von 30 min bei einer Temperatur von 50 bis 60°C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Danach wurden 30 Teile des Dibutylethanolaminsalzes der tert-Butylbenzoesäure mit 70 Teilen Triethylcitrat vermischt, wodurch ein Schmieröl mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 5,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ entstand.

Das Schmieröl wurde unter den Bedingungen des Beispiels 1 aufgebracht und geprüft. Die Ergebnisse finden sich in der abschließenden Tabelle.

Vergleichsbeispiel 1

Diocetylsebazat mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 0,02 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wurde unter den Bedingungen des Beispiels 1 appliziert und geprüft.

Vergleichsbeispiel 2

Triethylcitrat mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 0,08 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 1 aufgebracht und untersucht.

Vergleichsbeispiel 3

Dibutylaminsalz von Caprylsäure wurde wie in Beispiel 1 ausgeführt, elektrostatisch aufgebracht und geprüft.

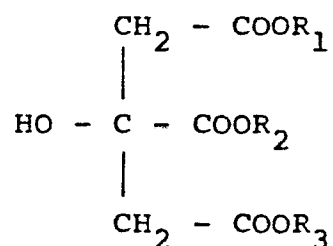
Die Ergebnisse der Vergleichsversuche 1 bis 3 sind ebenfalls in der folgenden Tabelle enthalten.

T a b e l l e

Beispiel	elektro- stat.Be- schicht- barkeit	Korros.- Wider- stand	Schmier- vermögen	Entfern- barkeit	Lack- haftung
1	gut	0 %	0,088	20 sec	gut
2	gut	0 %	0,085	25 sec	gut
3	gut	0 %	0,086	30 sec	gut
4	gut	0 %	0,088	30 sec	gut
Vergleichs- Beispiel					
1	gut	20% Rost	0,085	120 sec od. mehr	gut
2	gut	30% Rost	0,088	120 sec od. mehr	gut
3	ungleich- mäßige Beschich- tung	10% Rost	0,085	25 sec	gut

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten einer Metalloberfläche mit einem Zitronensäureester enthaltenden Schmieröl, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche ein Schmieröl, das neben Zitronensäureester 5 bis 40 Gew.-% eines Reaktionsproduktes aus organischer Carbonsäure und Amin enthält, in einer Menge von 4 bis 250 mg/m² durch elektrostatisches Beschichten aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche ein Schmieröl aufbringt, dessen Zitronensäureester die Formel



besitzt, wobei R₁, R₂ und R₃ Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche ein Schmieröl aufbringt, dessen Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure der Formel



2

gebildet ist, wobei R ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 3 bis 18 C-Atomen ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche ein Schmieröl aufbringt, dessen Reaktionsprodukt aus einem sekundären oder tertiären Amin gebildet ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Metalloberfläche ein Schmieröl aufbringt, dessen Reaktionsprodukt aus einem Amin gebildet ist, das maximal 2 OH-Gruppen aufweist.
6. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 auf die Beschichtung von Metalloberflächen aus Eisenwerkstoffen (von Stahl).



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86104328.9																																
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)																																
Y	EP - A2 - 0 020 042 (CONNER ST., ALVIN J.)	1	C 23 F 11/14 C 23 F 11/12																																
X	* Ansprüche *	3-5	B 05 D 7/14 C 09 D 5/08//																																
D,Y	US - A - 4 287 741 (G.L. PETERS et al.)	1,2	C 10 M 105/36 C 10 M 105/58																																
	* Ansprüche *																																		
D,Y	US - A - 3 923 471 (J.R. SMITH et al.)	1,2																																	
	* Ansprüche *																																		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																																			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 07-07-1986	Prüfer SLAMA																																
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E</td><td colspan="2">älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D</td><td colspan="2">in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L</td><td colspan="2">aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A technologischer Hintergrund</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>O nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>P Zwischenliteratur</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td></td><td>&</td><td colspan="2">Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E	älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D	in der Anmeldung angeführtes Dokument		Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L	aus andern Gründen angeführtes Dokument		A technologischer Hintergrund				O nichtschriftliche Offenbarung				P Zwischenliteratur				T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					&	Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E	älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																																	
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D	in der Anmeldung angeführtes Dokument																																	
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L	aus andern Gründen angeführtes Dokument																																	
A technologischer Hintergrund																																			
O nichtschriftliche Offenbarung																																			
P Zwischenliteratur																																			
T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																																			
	&	Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																																	