

(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  
19. September 2013 (19.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/135327 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*B32B 15/08* (2006.01) *C10M 173/02* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/076016
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
18. Dezember 2012 (18.12.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2012 102 082.5 13. März 2012 (13.03.2012) DE
- (71) **Anmelder:** THYSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH  
[DE/DE]; Koblenzer Strasse 141, 56626 Andernach (DE).
- (72) **Erfinder:** BAULIG, Harald; Rübenacherstrasse 60,  
56218 Mülheim-Kärlich (DE). SAUER, Reiner;  
Jupiterstrasse 6, 56566 Neuwied (DE). OBERHOFFER,  
Helmut; Vulkanstrasse 33, 56727 St. Johann (DE).  
SCHLUPP, Martin; Verwindenhöhe 33, 56170 Bendorf  
(DE).
- (74) **Anwalt:** CHARRIER RAPP & LIEBAU; Fuggerstrasse  
20, 86150 Augsburg (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, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) **Title:** METHOD FOR TREATING A STEEL BAND OR PLATE PROVIDED WITH A METAL COATING WITH AN AFTER-TREATMENT AGENT, AND A STEEL BAND OR PLATE COMPRISING A METAL COATING

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINES MIT EINER METALLBESCHICHTUNG VERSEHENEN STAHLBANDS ODER -BLECHS MIT EINEM NACHBEHANDLUNGSMITTEL SOWIE EIN MIT EINER METALLBESCHICHTUNG VERSEHENES STAHLBAND ODER -BLECH

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for treating a steel band or steel plate provided with a metal coating with an after-treatment agent, which contains at least one polyalkylene glycol and is applied as a liquid solution to the surface of the metal coating. According to the invention, in order to achieve improved wetting and adhesion of the covering and at the same time the lowest possible coefficient of friction of the coated surface and in order to ensure good workability of the coated steel band or plate, the after-treatment agent contains a fluorescent antioxidant in addition to the polyalkylene glycol. The invention further relates to a steel band or steel plate provided with a metal coating, particularly a tin plate, which, on the surface of the metal coating, has a thin coat of an after-treatment agent which contains polyalkylene glycol and a fluorescent antioxidant.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines mit einer Metallbeschichtung versehenen Stahlbands oder Stahlblechs mit einem Nachbehandlungsmittel, welches wenigstens ein Polyalkylenglykol enthält und als flüssige Lösung auf die Oberfläche der Metallbeschichtung aufgetragen wird. Um eine verbesserte Lackbenetzung und Lackhaftung und gleichzeitig einen möglichst niedrigen Reibwert der beschichteten Oberfläche zu erzielen und um eine gute Verarbeitbarkeit des beschichteten Stahlbands oder -blechs zu gewährleisten, ist nach der Erfindung vorgesehen, dass das Nachbehandlungsmittel neben dem Polyalkylenglykol ein fluoreszierendes Antioxidans enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein mit einer Metallbeschichtung versehenes Stahlband oder Stahlblech, insbesondere ein Weißblech, welches auf der Oberfläche der Metallbeschichtung eine dünne Auflage eines Nachbehandlungsmittels aufweist, welches Polyalkylenglykol sowie ein fluoreszierendes Antioxidans enthält.

WO 2013/135327 A1

**Verfahren zur Behandlung eines mit einer Metallbeschichtung  
versehenen Stahlbands oder -blechs mit einem  
Nachbehandlungsmittel sowie ein mit einer Metallbeschichtung  
versehenes Stahlband oder -blech.**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines mit einer Metallbeschichtung versehenen Stahlbands oder Stahlblechs mit einem Nachbehandlungsmittel nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

10

Bei der Herstellung von Weißblech, insbesondere von elektrolytisch in Bandverzinnungsanlagen verzinnem Stahlblech, sowie bei der Herstellung von elektrolytisch verchromtem Feinstblech (electrolytic chromium coated steel, ECCS) wird das metallisch beschichtete Stahlblech nach dem Beschichtungsvorgang zunächst chemisch oder elektrochemisch passiviert und anschließend befettet. Durch die Befettung soll der Reibwert des beschichteten Stahlblechs erniedrigt werden, um das Blech besser verarbeitbar zu machen, beispielsweise für einen Tiefzieh- oder Abstreckvorgang bei der Herstellung von Konserven- oder Getränkedosen. Hierzu wird beispielsweise bei der Herstellung von Weißblech (verzinnetes Stahlblech) in Bandverzinnungsanlagen das verzinnete und passivierte Blechband nach einem Reinigungs- und Trocknungsvorgang elektrostatisch mit Dioctylsebacat (DOS), Acetyltributylcitrat (ATBC) oder Butylstearat (BSO) befettet. Die für die Befettung des beschichteten Stahlblechs verwendeten Substanzen müssen dabei auch eine gute Lackhaftung gewährleisten, denn das beschichtete Stahlblech wird zur Verbesserung seiner Korrosionsbeständigkeit und seiner Beständigkeit gegen Säuren in der Regel lackiert. Aus Umweltschutzgründen werden nun für die Lackierung des mit einer Metallbeschichtung versehenen Stahlblechs zunehmend lösemittelfreie oder lösemittelreduzierte Lacke verwendet. Diese Lacke stellen an die Qualität der Oberfläche des beschichteten Stahlbands höhere Anforderungen hinsichtlich der Lackbenetzbarkeit und der Lackhaftung.

20

25

30

Eine Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren zur Behandlung von mit einer Metallbeschichtung beschichteten Stahlbändern oder -blechen aufzuzeigen, mit dem eine verbesserte Lackbenetzung und Lackhaftung und gleichzeitig ein möglichst niedriger Reibwert der beschichteten Oberfläche erzielt werden können, um eine gute Verarbeitbarkeit des beschichteten Stahlbands oder -blechs zu gewährleisten.

Aus der GB 845 097 ist die Verwendung von Polyalkylenglykol-haltigen Nachbehandlungsmitteln zur Einölung von Weißblechoberflächen bekannt, um eine Korrosion der verzinneten Oberfläche zu vermeiden. Hierfür wird eine wässrige Emulsion eines Polymers, welches ein Polyalkylenglykol enthält, auf die Oberfläche aufgebracht.

5

Bei der Behandlung von metallbeschichteten Stahlblechen, wie z. B. Weißblech, mit einem flüssigen Nachbehandlungsmittel ist es vorteilhaft, die auf der Oberfläche des beschichteten Stahlblechs aufgebrauchte Schichtdicke des Nachbehandlungsmittels auf gewünschte und zweckmäßige Werte einstellen zu können, um die durch das Nachbehandlungsmittel beeinflussten Eigenschaften der behandelten Blechoberfläche gezielt einstellen zu können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren zur Behandlung eines mit einer Metallbeschichtung versehenen Stahlbands oder -blechs mit einem flüssigen Nachbehandlungsmittel aufzuzeigen, bei dem während des Auftragens einer Schicht des Nachbehandlungsmittels auf die metallbeschichtete Oberfläche die aufgebrauchte Schichtdicke des Nachbehandlungsmittels erfasst und dadurch auch gezielt eingestellt werden kann.

10  
15

Die genannten Aufgaben werden gemäß der Erfindung durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch ein mit einer Metallbeschichtung versehenes Stahlband oder -blech mit den Merkmalen des Anspruchs 14 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2-13 angegeben.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein mit einer Metallbeschichtung versehenes Stahlband oder -blech mit einem Nachbehandlungsmittel behandelt, wobei das Nachbehandlungsmittel wenigstens ein Polyalkylenglykol enthält und als flüssige Lösung auf die Oberfläche der Metallbeschichtung aufgetragen wird. Das Nachbehandlungsmittel enthält neben dem Polyalkylenglykol wenigstens ein fluoreszierendes Antioxidans. Durch das fluoreszierende Antioxidans wird zum einen die (Alterungs-) Stabilität des im Nachbehandlungsmittel enthaltenen Polyalkylenglykols erhöht, wodurch die Korrosionsstabilität des erfindungsgemäß behandelten Blechs verbessert wird. Andererseits ermöglicht die Verwendung des fluoreszierenden Antioxidans die Erfassung der Schichtdicke der auf der Oberfläche der Metallbeschichtung aufgetragenen Schicht des Nachbehandlungsmittels während des Auftragens. Dadurch ist es möglich, die aufgetragene Schichtdicke des Nachbehandlungsmittels auf einen gewünschten und zweckmäßigen Wert einzustellen, um die sich daraus ergebenden Oberflächeneigenschaften des behandelten

25  
30

Blechs auf den jeweiligen Anwendungsfall einstellen und optimieren zu können. Aufgrund des im Nachbehandlungsmittel enthaltenen fluoreszierenden Antioxidans ist es möglich, während des Nachbehandlungsverfahrens die aufgetragene Schichtdicke des Nachbehandlungsmittels über ein Fluoreszenzspektroskopieverfahren zu erfassen, insbesondere über eine laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF).

Bevorzugt handelt es sich bei dem Antioxidans um einen fluoreszierenden Kohlenwasserstoff, insbesondere um durch sterisch hindernde Gruppen substituierte Phenole. Als besonders bevorzugtes Antioxidans haben sich Substanzen aus der Gruppe der Ascorbinsäure, insbesondere L-(+) -Ascorbinsäure, oder Salze der Ascorbinsäure erwiesen. Ebenso können Butylhydroxytoluol (BHT) oder Butylhydroxyanisol (BHA) als Antioxidantien bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Zweckmäßig liegt das Nachbehandlungsmittel als wässrige Lösung vor und wird mittels eines Sprühverfahrens oder eines Tauchverfahrens auf die Oberfläche des metallbeschichteten Stahlbands oder -blechs aufgebracht. Nach dem Auftragen der flüssigen Lösung des Nachbehandlungsmittels auf die Oberfläche des mit der Metallbeschichtung versehenen Stahlbands oder -blechs wird das Nachbehandlungsmittel zweckmäßig mittels Quetschrollen abgequetscht und anschließend getrocknet. Als besonders geeignet haben sich dabei Beschichtungsaufgaben des Nachbehandlungsmittels mit einer Trockenaufgabe im Bereich von 1 bis 10 mg/m<sup>2</sup> und bevorzugt im Bereich von 2 bis 6 mg/m<sup>2</sup> erwiesen. Verglichen mit den bisher für Weißblech und ECCS eingesetzten Befettungsmitteln (DOS, ATBC oder BSO) weisen die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen der Metallbeschichtung eine wesentlich höhere Oberflächenspannung und damit eine bessere Lackbenetzbarkeit auf. Die Oberflächenspannung von herkömmlich befettetem Weißblech liegt beispielsweise im Bereich von 32 bis 35 mN/m, wohingegen die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen der Metallbeschichtung eine Oberflächenspannung von mehr als 40 mN/m und insbesondere eine Oberflächenspannung im Bereich von 50 mN/m bis 60 mN/m aufweisen. Der Reibungskoeffizient der erfindungsgemäß behandelten Metallbeschichtung liegt bevorzugt unter 0,3 und insbesondere bei  $\mu=0,10$  bis 0,25.

Das im Nachbehandlungsmittel enthaltene Polyalkylenglykol weist bevorzugt eine Molmasse zwischen 2000 g/mol und 20000 g/mol und bevorzugt zwischen 4000g/mol und 10000 g/mol auf. Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Polyethylenglykol (PEG) erwiesen.

Andere Polyalkylenglykole wie z. B. Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol können jedoch ebenso verwendet werden. So hat sich beispielsweise das eine Molmasse von 6000 g/mol aufweisende und unter dem Markenzeichen „Lipoxol® 6000“ erhältliche Polyethylenglykol hinsichtlich der Lackbenetzbarkeit und des Reibwerts der behandelten  
5 Oberfläche als besonders geeignet erwiesen.

Das in einer wässrigen Lösung des Nachbehandlungsmittels enthaltene Polyalkylenglykol weist bevorzugt Konzentrationen von 0,1 g/l bis 400 g/l und bevorzugt zwischen 1,0 g/l und 200 g/l in der wässrigen Lösung auf. Die Konzentration des Antioxidans in der wässrigen  
10 Lösung liegt zweckmäßig zwischen 0,001 g/l und 4,0 g/l. Die Viskosität der wässrigen Lösung des Nachbehandlungsmittels liegt bei 20°C bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 60 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> und der Brechungsindex liegt bevorzugt zwischen 1,30 und 1,40. Die Dichte der wässrigen Lösung des Nachbehandlungsmittels liegt bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

15

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Das Ausführungsbeispiel bezieht sich dabei auf die Nachbehandlung eines verzinnnten Stahlblechs (Weißblech). Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf diesen Anwendungsfall  
20 beschränkt, es kann bei allen mit einer Metallbeschichtung versehenen Stahlblechen in entsprechender Weise eingesetzt werden. Insbesondere können auch verchromte Stahlbleche (ECCS-Bleche) oder verzinkte Stahlbleche in entsprechender Weise gemäß der Erfindung behandelt werden.

25 Ein herkömmliches Weißblech mit einer Zinnaufgabe im Bereich von 1,0 g/m<sup>2</sup> bis 6 g/m<sup>2</sup> wurde mit einer wässrigen Lösung eines Nachbehandlungsmittels besprüht, wobei die wässrige Lösung des Nachbehandlungsmittels möglichst gleichmäßig über Sprühdüsen auf die Weißblechoberfläche aufgesprüht worden ist. Anschließend wurde das aufgesprühte Nachbehandlungsmittel mittels Quetschrollen abgequetscht und in einem Ofen getrocknet.  
30 Nach dem Trocknen konnte eine Trockenschichtauflage des Nachbehandlungsmittels im Bereich von 2-6 mg/m<sup>2</sup> nachgewiesen werden.

Zur Herstellung einer wässrigen Lösung des verwendeten Nachbehandlungsmittels wurde zunächst eine wässrige Lösung eines Polyethylenglykols (PEG) mit einer Molmasse von 6000

g/mol in einer Konzentration zwischen 0,1 g/l bis 400 g/l angesetzt und mit Ascorbinsäure (Vitamin C) in einer Konzentration zwischen 0,001 g/l und 4,0 g/l vermischt. Diese wässrige Lösung wurde dann in einem Sprühverfahren gleichmäßig auf die Oberfläche des Weißblechs aufgetragen.

5

Während des Auftragens des Nachbehandlungsmittels auf die Oberfläche des Weißblechs wurde die Schichtdicke des aufgetragenen Nachbehandlungsmittels über ein Fluoreszenzspektroskopieverfahren erfasst. Hierfür wurde insbesondere ein Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt. Dabei wird während des Auftragens des Nachbehandlungsmittels ein Laserstrahl auf die Weißblechoberfläche gerichtet. Die Laserstrahlung wird durch die aufgetragene Schicht des Nachbehandlungsmittels absorbiert. Aufgrund der fluoreszierenden Eigenschaften des Nachbehandlungsmittels, welches ein fluoreszierendes Antioxidans (bspw. Ascorbinsäure) enthält, wird die Schicht des Nachbehandlungsmittels durch die eingestrahelte Laserstrahlung zur Lichtemission (Fluoreszenz) angeregt.

10  
15

Als besonders geeignetes Verfahren zur Erfassung der Schichtdicke des aufgetragenen Nachbehandlungsmittels hat sich die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie erwiesen, bei der eine zeitintegrierende Messung des Abklingverhaltens der Fluoreszenzsignale bei geeignet gewählten Wellenlängen der eingestrahelten Laserstrahlung erfolgt. Dabei wird nach jeder Anregung mit einem einzelnen Laserpuls für eine vorgegebene Zeitdauer, von beispielsweise 1 ns, das Abklingverhalten der von der Nachbehandlungsmittelschicht emittierten Fluoreszenzstrahlung in geeignet positionierten Messfenstern zeitintegriert als Intensitätswerte  $I_1$  und  $I_2$  erfasst. Das Verhältnis dieser Intensitätswerte  $I_2 / I_1$  hängt dabei von der Menge der fluoreszierenden Substanz (und damit von der Konzentration und der Schichtdicke) ab. Dies ermöglicht unter Trennung von störenden Untergrundsignalen die zuverlässige Erfassung eines Werts, der proportional zur Konzentration des fluoreszierenden Antioxidans und zur Schichtdicke des aufgetragenen Nachbehandlungsmittels ist. Bei vorgegebener Konzentration des fluoreszierenden Antioxidans in der wässrigen Lösung des Nachbehandlungsmittels kann auf diese Weise auf die Schichtdicke des aufgetragenen Nachbehandlungsmittels geschlossen werden.

20  
25  
30

Die optische Anregung der Schicht des Nachbehandlungsmittels kann dabei beispielsweise mit einem Mikrochip-Laser erfolgen, der mit einer Wiederholfrequenz im Bereich von 10 kHz

einzelne Laserpulse mit einer Emissionswellenlänge von beispielsweise 266 nm und 355 nm und einer Pulsleistung von typischerweise 250  $\mu$ W emittiert. Die von der Schicht des Nachbehandlungsmittels emittierte Fluoreszenzstrahlung wird in einen Lichtwellenleiter eingekoppelt und zu einem Detektor geleitet, welcher an eine Auswerteeinheit gekoppelt ist.

5 Der Detektor umfasst einen Photomultiplier, der über optische Filter wellenlängenselektiv die Fluoreszenzsignale erfasst. Die Detektorpulse werden zeitintegriert ausgewertet und über Kalibriermaßnahmen in die zu erfassende Messgröße (hier die Schichtdicke der Nachbehandlungsmittelschicht) umgerechnet.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten Schichtdicken des Nachbehandlungsmittels in einer Trockenaufgabe von 1-10  $\text{mg}/\text{m}^2$  aufgebracht und nachgewiesen werden. Die auf diese Weise behandelten Weißblechoberflächen haben Oberflächenspannungen von mehr als 40 mN/m und insbesondere im Bereich von 50 bis 60 mN/m gezeigt. Derartige Oberflächenspannungen sind für die Lackierung der Weißblechoberfläche mit lösemittelfreien  
15 oder lösemittelreduzierten Lacken besonders geeignet und die Lackbenetzung wird maßgeblich verbessert.

Die für das erfindungsgemäße Nachbehandlungsmittel vorgeschlagenen Bestandteile zeichnen sich alle durch ihre Lebensmitteltauglichkeit aus. Dies ist insbesondere für die  
20 spätere Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Bleche zur Herstellung von Verpackungen für Lebensmittel, wie z.B. Konserven- oder Getränkedosen, von Bedeutung.

Die erfindungsgemäß behandelten Weißblechoberflächen zeichnen sich darüber hinaus durch eine gute Verarbeitbarkeit beispielweise bei der Herstellung von Konserven- und  
25 Getränkedosen aus. Dadurch können auch die Maschinenlaufzeiten, beispielsweise bei Streckbiege-Richtrollen von Zerteilanlagen oder Lackieranlagen, nennenswert verringert werden. In überraschender Weise hat sich ferner gezeigt, dass die erfindungsgemäß behandelten Weißblechoberflächen verglichen mit den herkömmlich behandelten Oberflächen eine brillantere und besser glänzende Oberfläche aufweisen. Dies kann durch eine  
30 staubabweisende Wirkung der auf die Weißblechoberfläche aufgetragenen Nachbehandlungsmittelschicht begründet werden.

Da das Nachbehandlungsmittel als flüssige Lösung vorliegt, kann das Nachbehandlungsmittel auf einfachere Art und Weise und insbesondere günstiger und schneller auf das Weißblech

appliziert werden. Dies ist im Vergleich zu den herkömmlichen Nachbehandlungsmitteln wie DOS oder ATBC von Vorteil, welche über teure und wartungsintensive elektrostatische Einölkabinen aufgetragen werden müssen. Die Erfindung ermöglicht dagegen eine einfache und kostengünstige Applizierung des flüssigen Nachbehandlungsmittels über ein Tauch- oder  
5 ein Sprühverfahren, welches ohne Weiteres in den Produktionszyklus von elektrolytischen Bandbeschichtungsanlagen integriert werden kann. Dadurch ist auch die Applizierung des flüssigen Nachbehandlungsmittels auf ein Stahlband möglich, welches mit hoher Bandlaufgeschwindigkeit von bis zu 750 m/min durch eine Bandbeschichtungsanlage bewegt wird.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines mit einer Metallbeschichtung versehenen Stahlbands oder Stahlblechs mit einem Nachbehandlungsmittel, welches wenigstens ein Polyalkylenglykol enthält und als flüssige Lösung auf die Oberfläche der Metallbeschichtung aufgetragen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Nachbehandlungsmittel neben dem Polyalkylenglykol ein fluoreszierendes Antioxidans enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Antioxidans um einen fluoreszierenden Kohlenwasserstoff, insbesondere durch sterisch hindernde Gruppen substituierte Phenole handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Antioxidans um eine Ascorbinsäure, insbesondere L-(+)-Ascorbinsäure oder ein Salz der Ascorbinsäure handelt.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Antioxidans um Butylhydroxytoluol (BHT) oder Butylhydroxyanisol (BHA) handelt.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Nachbehandlungsmittel als wässrige Lösung vorliegt, wobei die Konzentration des Polyalkylenglykols in der wässrigen Lösung zwischen 0,1 g/l und 400 g/l und bevorzugt zwischen 1,0 g/l und 200 g/l liegt.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Molmasse des Polyalkylenglykols zwischen 2.000 g/mol und 20.000 g/mol und bevorzugt zwischen 4.000 g/mol und 10.000 g/mol liegt.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Polyalkylenglykol um ein Polyethylenglykol (PEG) mit handelt, welches bevorzugt eine Molmasse von 6.000 g/mol aufweist.

5

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Nachbehandlungsmittel als wässrige Lösung vorliegt, wobei die Konzentration des Antioxidans in der wässrigen Lösung zwischen 0,001 g/l und 4,0 g/l liegt.

10

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die flüssige Lösung des Nachbehandlungsmittels nach dem Auftragen auf die Oberfläche des mit der Metallbeschichtung versehenen Stahlbands- oder -blech mittels Quetschrollen abgequetscht und anschließend getrocknet wird.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach dem Trocknen auf der Oberfläche der Metallbeschichtung eine Schicht des Nachbehandlungsmittels mit einer Trockenaufgabe im Bereich von 1 bis 10 mg/m<sup>2</sup> und bevorzugt im Bereich von 2 bis 6 mg/m<sup>2</sup> vorhanden ist.

20

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächenspannung der behandelten Oberfläche der Metallbeschichtung größer als 40 mN/m ist und insbesondere im Bereich von 50 mN/m und 60 mN/m liegt.

25

12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass während des Auftragens des Nachbehandlungsmittels auf die Oberfläche der Metallbeschichtung die aufgetragene Schichtdicke des Nachbehandlungsmittels erfasst wird.

30

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aufgetragene Schichtdicke des Nachbehandlungsmittels mittels eines Fluoreszenzspektroskopieverfahrens, insbesondere der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF), erfasst wird.

5

14. Mit einer Metallbeschichtung versehenes Stahlband oder Stahlblech, insbesondere Weißblech, welches auf der Oberfläche der Metallbeschichtung, insbesondere der Zinnbeschichtung, eine dünne Auflage eines Nachbehandlungsmittels aufweist, wobei das Nachbehandlungsmittel mindestens ein Polyalkylenglykol enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Nachbehandlungsmittel neben dem Polyalkylenglykol ein fluoreszierendes Antioxidans enthält.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/076016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B32B15/08 C10M173/02  
ADD.  
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)  
B32B C10M

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.
X	WO 03/089551 A2 (EIDGENOSSISCH TECH HOCHSCHULE [CH]; SPENCER NICHOLAS D [CH]; LEE SEUNG) 30 October 2003 (2003-10-30)	1,5,7,14
Y	paragraph [0030] - paragraph [0035] paragraph [0041] - paragraph [0045]	2-4,6-13
Y	LEE S ET AL: "Self-healing behavior of a polyelectrolyte-based lubricant additive for aqueous lubrication of oxide materials", TRIBOLOGY LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 24, no. 3, 14 November 2006 (2006-11-14), pages 217-223, XP019454982, ISSN: 1573-2711, DOI: 10.1007/S11249-006-9121-9 the whole document	2-4,6-13
	----- -/--	

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  12 April 2013	Date of mailing of the international search report  18/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Huber, Gerrit

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/076016

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KHALED M. AL-QUDAH ET AL: "The relationship between serum biotin and oxidant/antioxidant activities in bovine lameness", RESEARCH IN VETERINARY SCIENCE, vol. 92, no. 1, 28 February 2012 (2012-02-28), pages 138-141, XP055058740, ISSN: 0034-5288, DOI: 10.1016/j.rvsc.2010.10.017 the whole document -----</p>	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03089551	A2	30-10-2003	
		AU 2003247342 A1	03-11-2003
		CA 2482842 A1	30-10-2003
		EP 1497044 A2	19-01-2005
		JP 2005523372 A	04-08-2005
		US 2005164895 A1	28-07-2005
		WO 03089551 A2	30-10-2003
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B32B15/08 C10M173/02  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B32B C10M

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.
X	WO 03/089551 A2 (EIDGENOSSISCH TECH HOCHSCHULE [CH]; SPENCER NICHOLAS D [CH]; LEE SEUNG) 30. Oktober 2003 (2003-10-30)	1,5,7,14
Y	Absatz [0030] - Absatz [0035] Absatz [0041] - Absatz [0045]	2-4,6-13
Y	LEE S ET AL: "Self-healing behavior of a polyelectrolyte-based lubricant additive for aqueous lubrication of oxide materials", TRIBOLOGY LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, Bd. 24, Nr. 3, 14. November 2006 (2006-11-14), Seiten 217-223, XP019454982, ISSN: 1573-2711, DOI: 10.1007/S11249-006-9121-9 das ganze Dokument	2-4,6-13
	----- -/--	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. April 2013	18/04/2013

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  Huber, Gerrit
--	--

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>KHALED M. AL-QUDAH ET AL: "The relationship between serum biotin and oxidant/antioxidant activities in bovine lameness", RESEARCH IN VETERINARY SCIENCE, Bd. 92, Nr. 1, 28. Februar 2012 (2012-02-28), Seiten 138-141, XP055058740, ISSN: 0034-5288, DOI: 10.1016/j.rvsc.2010.10.017 das ganze Dokument -----</p>	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/076016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03089551 A2	30-10-2003	AU 2003247342 A1	03-11-2003
		CA 2482842 A1	30-10-2003
		EP 1497044 A2	19-01-2005
		JP 2005523372 A	04-08-2005
		US 2005164895 A1	28-07-2005
		WO 03089551 A2	30-10-2003
-----			