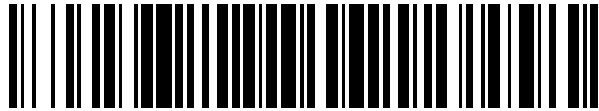


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 436**

51 Int. Cl.:

**C25D 7/06** (2006.01)

**B05D 3/10** (2006.01)

**C25D 5/36** (2006.01)

**C25D 5/50** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2006 E 06791998 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1948851**

54 Título: **Procedimiento para producir hojalata, hojalata producida utilizando dicho procedimiento y envases producidos con la misma**

30 Prioridad:

**13.09.2005 EP 05077076**

**23.12.2005 EP 05028316**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.04.2013**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)**

**Trakehner Strasse 3**

**60487 Frankfurt am Main, DT**

72 Inventor/es:

**BOS, LINDA;**

**DE VREUGD, DANIËL, ADRIAAN;**

**BEENTJES, PETRUS, CORNELIS, JOZEF y**

**KOOPMANS, PIETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 399 436 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir hojalata, hojalata producida utilizando dicho procedimiento y envases producidos con la misma

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para producir hojalata, a hojalata producida utilizando dicho procedimiento y a envases producidos con la misma.

10 En el contexto de la presente invención, se entenderá "hojalata" como chapa para producir latas. Por lo general, la hojalata se proporciona en forma de un sustrato de acero laminado en frío y recocido, por lo general con un grosor entre 0,05 y 0,50 mm. Para proteger el sustrato de acero contra la corrosión y proteger el contenido de la lata fabricada con el sustrato de acero envase frente a los productos de la corrosión, habitualmente se provee al sustrato de acero de un revestimiento metálico protector, por ejemplo un revestimiento de estaño. A este acero revestido de estaño se le denomina hojalata. En la fabricación de acero revestido de estaño, el estaño es aplicado habitualmente mediante un procedimiento de deposición electrolítica. Para estabilizar las características superficiales de la capa de estaño mediante el control de la formación y crecimiento del óxido de estaño, se somete a la capa de estaño a un post-tratamiento que comprende un tratamiento de pasivación. Los tratamientos de pasivación más comunes disponibles en el mercado implican el empleo de una disolución que comprende iones de cromato, es decir, que comprende compuestos que contienen cromo hexavalente o Cr(VI). Como consecuencia del tratamiento de pasivación, se pueden obtener excelentes propiedades de adhesión de barniz y resistencia a la aparición de manchas, debidas al azufre, durante la esterilización.

20 Una desventaja de este tipo de tratamiento de pasivación en donde intervienen iones de cromato es que existe una preocupación ambiental y sanitaria acerca del uso a largo plazo de compuestos de Cr(VI). Es un objeto de la presente invención el proporcionar una alternativa no perjudicial para el medio ambiente y para la salud al tratamiento de pasivación de hojalata basado en Cr(VI). También es uno de sus objetos proporcionar una alternativa al tratamiento de pasivación de hojalata basado en Cr(VI) que se pueda realizar de manera económica y estable en líneas de fabricación ya existentes.

25 También es un objeto de la presente invención proporcionar hojalata para aplicaciones de envasado aptas para alimentos que también proporcione buena mojabilidad y adhesión del barniz y/o buena resistencia a la aparición de manchas debidas al azufre y/o soldabilidad y/o aptitud para la conformación durante la producción y el uso del envase. Es también un objeto de la presente invención proporcionar dichas aplicaciones de envasado.

30 De acuerdo con la invención, se pueden conseguir uno o más de estos objetos proporcionando un procedimiento para producir hojalata que comprende los pasos de

- proporcionar una banda de acero laminado en frío y recocido;
- limpiar y decapar la banda de acero;
- dotar a la banda de acero de una capa de estaño;
- 35 - tratar la capa de estaño de forma que se obtenga una capa de estaño libre de contaminantes orgánicos y con una elevada concentración superficial de grupos hidroxilo a fin de asegurar la perfecta mojabilidad y adsorción del polisiloxano y/o los componentes de (poli)silanol de los cuales está formado en última instancia el polisiloxano, a la capa de estaño
- proporcionar una disolución acuosa que comprende la cantidad deseada de siloxanos o (poli)silanoles a la capa de estaño para aplicar la capa de revestimiento sobre la capa de estaño;
- 40 - aplicar una capa de revestimiento sobre la capa de estaño, en donde la capa de revestimiento comprende polisiloxano, en donde el polisiloxano se produce por una reacción de polimerización de monómeros de mono-silano y/o bis-silano;
- someter a la capa de revestimiento a un paso de secado para eliminar disolventes y/o para iniciar la reacción de polimerización y/o para curar la película de polisiloxano con el fin de completar la reacción de polimerización en donde se produce una capa de revestimiento, que comprende polisiloxano, con un peso de película seca entre 45 0,25 y 10 mg/m<sup>2</sup> de Si,
- opcionalmente, aplicar una película de aceite sobre la capa de revestimiento.

50 En la invención, el polisiloxano para la película de polisiloxano se produce por una reacción de polimerización de monómeros de mono-silano y/o bis-silano para producir polisiloxano.

Los autores de la presente invención han hallado que una capa de revestimiento que comprende polisiloxano proporciona un excelente tratamiento superficial de la capa de estaño sobre un sustrato de acero. Este tratamiento elimina la necesidad de un tratamiento de pasivación basado en Cr(VI), y el proceso se puede realizar sin utilizar Cr(VI). Así pues, el tratamiento superficial está caracterizado por la ausencia de compuestos de Cr(VI). Por lo tanto, se evitan los riesgos ambientales y para la salud asociados al tratamiento con Cr(VI). Se observa que las propiedades funcionales de la chapa de hojalata, tales como la mojabilidad frente al barniz, la soldabilidad y la facilidad de conformación, son al menos comparables a las de la hojalata tratada con Cr(VI). El uso del tratamiento con polisiloxano en lugar del tratamiento con Cr(VI) requiere ajustes mínimos en las líneas de revestimiento existentes, al tiempo que se puede simplificar el tratamiento de las aguas residuales. Puede ser posible, incluso,

omitir parte de la sección de tratamiento químico, o hasta toda la sección de tratamiento químico, lo que proporciona una ventaja económica significativa. Debe señalarse que la capa de estaño se puede aplicar por deposición electrolítica o por inmersión en caliente, pero también mediante PVD. También hay que señalar que el sustrato de acero puede ser cualquier acero que se pueda utilizar para aplicaciones de envasado. Hoy en día se utilizan a menudo acero sin alear o acero de baja aleación para aplicaciones de envasado. A la mayoría de los aceros utilizados para fines de envasado se les conoce comúnmente como aceros (extra)bajos en carbono o aceros suaves. No obstante, para aplicaciones específicas, se pueden usar también para fines de envasado aceros de alta resistencia o aceros de contenido ultra bajo de carbono, estabilizados o sin estabilizar. Es preferible aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención a bandas de acero en un proceso continuo, ya que de este modo se pueden explotar más fácilmente las ventajas del proceso. Después de la elaboración, se pueden arrollar las bandas. Sin embargo, hay que señalar que también se puede aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención a material en láminas. También hay que señalar que el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser aplicado a un sustrato de acero revestido con estaño en el cual estén presentes una o varias capas adicionales entre el sustrato y la capa de estaño.

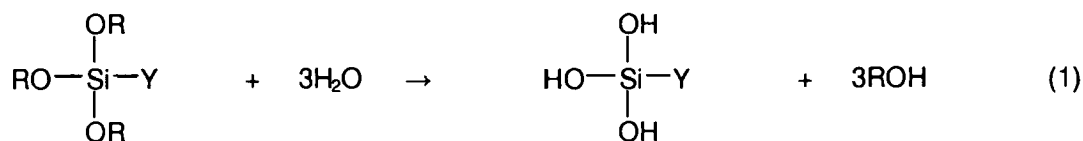
El estado de la superficie de la hojalata antes de aplicar la película de polisiloxano es un parámetro clave. La superficie de estaño debe estar libre de contaminantes orgánicos a fin de asegurar una mojabilidad y adsorción perfectas de los polisiloxanos. Para que se forme una monocapa uniforme de polisiloxano es importante la total o sustancialmente total mojabilidad. Se cree que los polisiloxanos se adsorberán como una monocapa sobre la superficie de estaño de la capa de estaño situada sobre el sustrato de acero mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los polisiloxanos y los grupos hidroxilo presentes en la superficie de estaño. Por tanto, se requieren grupos hidroxilo frescos en la superficie de estaño para asegurar la formación óptima de enlaces Sn-O-Si entre el estaño y la estructura de red del polisiloxano. La condensación entre los grupos silanol (Si-OH) y los grupos hidroxilo de la superficie de la hojalata dan como resultado un enlace metalosiloxano (Sn-O-Si) entre la hojalata y el polisiloxano. La maximización de la concentración de grupos hidroxilo en la superficie de la lata asegurará una adherencia óptima del revestimiento de polisiloxano a la superficie de la lata y la completa cobertura de la superficie de estaño con una monocapa de polisiloxanos, con lo cual se acondiciona eficazmente la superficie de la lata.

En la invención, después de aplicar la capa de revestimiento de polisiloxano a la capa de estaño, se somete a la capa de revestimiento de polisiloxano a un paso de secado para eliminar los disolventes y/o iniciar la reacción de polimerización y/o curar la película de polisiloxano con el fin de completar la reacción de polimerización

El tratamiento térmico en forma de un paso de secado elimina el agua, productos de reacción tales como alcoholes en general o, en una realización preferida, etanol, o cualesquiera otros disolventes volátiles. Al eliminar agua se estimula la reticulación entre los grupos hidroxilo remanentes de los polisiloxanos, lo que origina una estructura de red con un esqueleto de siloxano hidrófobo. Ello forma una red de polisiloxano sustancialmente reticulada por completo o incluso totalmente reticulada unida covalentemente a la superficie de estaño. Esta red reticulada es inmóvil y por lo tanto no puede migrar al contenido del envase. La etapa de secado se puede realizar utilizando el calor residual de la banda, o bien un soplante de aire (caliente).

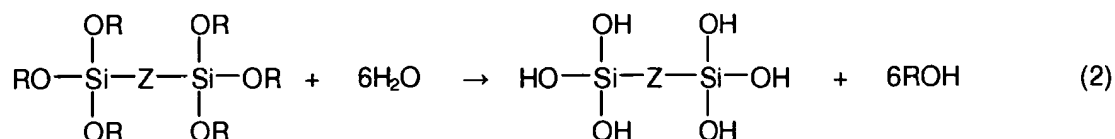
El documento WO99/44756 describe un procedimiento para producir bandas metálicas que están provistas de un revestimiento no metálico y una resina termoplástica sobre dicho revestimiento no metálico. El propósito del revestimiento no metálico es evitar la corrosión de la superficie metálica reactiva del acero antes de revestirla con una resina termoplástica. Este sustrato de acero provisto de un revestimiento no metálico proporciona una alternativa al sustrato convencional dotado de una capa de revestimiento metálico protector y el revestimiento no metálico reemplaza por completo a la capa de revestimiento metálico protector ya que el revestimiento no metálico protege la superficie de acero reactiva desprovista de un revestimiento metálico contra la corrosión. El documento WO99/44756 describe que el revestimiento no metálico de protección contra la corrosión puede comprender silanos. Los autores de la presente invención han hallado ahora, sorprendentemente, que se puede utilizar ventajosamente un recubrimiento no metálico que comprenda polisiloxano sobre un revestimiento metálico protector para reemplazar el peligroso e insalubre procedimiento de pasivación a base de Cr(VI).

Una fórmula general de un monómero de mono-silano es Y-SiX<sub>3</sub>, donde Y es un grupo organofuncional unido a silicio por un enlace hidrolíticamente estable y X denota grupos hidrolizables, por ejemplo grupos alcoxi, que pueden ser convertidos en grupos silanol y alcohol en la hidrólisis de acuerdo con la reacción (1).



Un grupo hidroxilo de un monómero de silanol puede condensarse con un grupo hidroxilo de otro monómero de silanol y formar un dímero de siloxano y agua. El grupo hidroxilo de un dímero de silanol puede continuar condensándose con grupos hidroxilo de otros monómeros, dímeros, trímeros, de silanol, dando lugar finalmente a oligómeros.

Para los monómeros de bis-silano rigen consideraciones similares, y la formación de un bis-silanol viene dada por la reacción (2).



5 En una realización preferida de la invención, R es CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, lo que da como resultado que el alcohol generado en la hidrólisis del monómero de silano sea etanol. El etanol como producto de la hidrólisis es compatible con la seguridad alimentaria. Además de ser un producto de reacción, el etanol sirve también como agente estabilizante en una disolución de base acuosa de silanos hidrolizados y siloxanos oligómeros o polisiloxanos condensados.

10 En una realización preferida, se somete la capa revestida con estaño a un tratamiento térmico en el cual se funde y se temple el estaño. El revestimiento resultante después de la fusión y temple es un material compuesto, que comprende una fina capa de estaño sobre una capa aún más delgada compuesta de la aleación FeSn<sub>2</sub> que se forma por reacción entre el estaño electrodepositado y el sustrato de acero. Cada capa está unida firmemente a la adyacente. Gracias al tratamiento con polisiloxano, la superficie de la capa de estaño se encuentra eficazmente acondicionada para la elaboración ulterior.

15 En una realización de la invención, la capa de estaño es tratada después del temple con el fin de obtener una capa de estaño sustancialmente libre de contaminantes orgánicos y con una elevada concentración superficial de grupos hidroxilo, al objeto de asegurar una mojabilidad óptima, preferiblemente una mojabilidad sustancialmente completa, de la capa de estaño, y la adsorción del polisiloxano a la capa de estaño.

20 El estado de la superficie de la hojalata está fuertemente influenciado por el resultado del paso de fusión y temple. La superficie ideal de la capa de estaño debe consistir en grupos hidroxilo frescos. Una forma de conseguir tal estado superficial consiste en aumentar ligeramente el pH del agua de temple, pero no en demasiada medida, para evitar la aparición de manchas en el estaño, o bien en simple baño en agua (caliente). Debe señalarse que la condensación de los polisilanoles está catalizada por OH. Así, una superficie ácida retarda la condensación.

25 Son monómeros de silano y bis-silano preferidos el  $\gamma$ -amino-propiltriatoxisilano con R= R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> e Y = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> y el bis-1,2-[triatoxisilil]etano con R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> y Z=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. El grupo amino sirve como un grupo químicamente reactivo durante el curado del barniz, lo que da como resultado una adherencia óptima del barniz a la película de polisiloxano final. Se elige Z=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> con el fin de mejorar la flexibilidad de película de polisiloxano final, lo cual es deseable durante la producción de piezas de envases tales como latas y tapas de latas. Sin embargo, si se desea, también se puede elegir Z de manera diferente, por ejemplo si se desea en ese lugar la presencia de un grupo organofuncional.

30 En una realización de la invención, los compuestos que forman el polisiloxano, o bien el polisiloxano así formado, son aplicados a la capa de estaño por medio de un procedimiento de aplicación, por ejemplo un procedimiento de rociado, un procedimiento de inmersión o un procedimiento de revestimiento con rodillo. Preferiblemente, el procedimiento de aplicación es un procedimiento de rociado. En una realización preferida, la proporción de los compuestos que forman el polisiloxano, es decir, la proporción de silano frente a monómeros de bis-silano, se sitúa entre 1,0 y 9,0, preferiblemente entre 2,0 y 6,0, más preferiblemente entre 3,0 y 5,0. La disolución a aplicar sobre la capa de estaño comprende preferiblemente agua, aproximadamente de 0,125 a 0,88% en peso de etanol, con preferencia aproximadamente de 0,5 a 0,75% en peso de etanol, con mayor preferencia aproximadamente 0,63% en peso de etanol, y de 0,25 a 3,0 g/l de polisiloxano, preferiblemente de 0,5 a 2,5 g/l, más preferiblemente de 0,75 a 2,25 g/l. Una disolución con 1,75 a 2,25 g/l de polisiloxano, es decir, aproximadamente 2 g/l de polisiloxano, ha proporcionado excelentes resultados. La aplicación puede realizarse de esta forma, pero también en forma de un concentrado que sea diluido hasta los valores dados anteriormente. En una solución alternativa, los compuestos que forman el polisiloxano, o bien el polisiloxano así formado, son proporcionados en una disolución sin alcohol tal como etanol. La ventaja adicional del uso de esta solución es la disminución de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (siglas inglesas VOC). Debe señalarse que se pueden añadir aditivos a la disolución de polisiloxano con el propósito de influir en la resistencia frente al manchado por azufre, para influir en la resistencia a la corrosión o para influir en la adhesión de la capa de revestimiento que comprende polisiloxano al revestimiento de estaño. Estos aditivos pueden comprender una sal de zirconio, fósforo, titanio, molibdeno, zinc o cerio.

50 Un procedimiento de inmersión con o sin rodillos escurridores, el rociado y el revestimiento con rodillo son las técnicas comúnmente utilizadas para la aplicación de una fina película húmeda sobre una superficie de la banda. A velocidades típicas de banda de hasta 600 m/minuto en una línea de estañado, la aplicación por revestimiento con rodillo puede verse restringida debido a las fuerzas de cizallamiento que se generan en la superficie. Un procedimiento de inmersión combinado con rodillos escurridores da como resultado una mejor y homogénea humectación, pero requiere el tratamiento de aguas residuales debido al envejecimiento de los compuestos que forman el polisiloxano, o bien el polisiloxano así formado y/o la contaminación desde secciones de proceso precedentes. En vista del limitado tiempo útil después de la dilución con agua de los compuestos que forman el

polisiloxano, o del polisiloxano así formado, y en vista de la posible reducción del tiempo útil si la solución se contamina por el arrastre de disolución desde secciones de proceso precedentes, el procedimiento de rociado es el método de aplicación preferido. Al rociar la cantidad exactamente requerida, se reducirá al mínimo la cantidad de aguas residuales. Preferiblemente, la temperatura de la banda es baja para evitar o al menos minimizar la evaporación de los disolventes que daría como resultado la formación de una monocapa cerrada durante la adsorción de los polisiloxanos. Además, la diferencia de temperatura entre la banda y el producto químico es preferiblemente lo más pequeña posible para evitar manchas durante el secado, lo que podría dar como resultado una distribución no homogénea de los polisiloxanos.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona hojalata producida de acuerdo con el procedimiento de la invención en donde la hojalata comprende un sustrato de acero, preferiblemente en donde el sustrato de acero es proporcionado en forma de una banda. Esta hojalata puede ser utilizada para la producción de envases para aplicaciones de envases aptos para alimentos, que proporcionen también buena mojabilidad y adhesión de barniz y/o buena resistencia a la aparición de manchas por azufre y/o soldabilidad y/o facilidad de conformación durante la producción y uso del envase. La hojalata puede ser utilizado para cualquier otra finalidad de envasado, por ejemplo para el envasado de productos no alimenticios, botes para aerosol, envolturas de pilas eléctricas. Hay que señalar que se debe entender que el término "alimento" incluye alimentos sólidos, tales como productos de carne o pescado, pero también alimentos líquidos o semilíquidos tales como bebidas, sopas o leche condensada.

La hojalata de la invención comprende una capa de revestimiento que comprende polisiloxano con un peso de película seca entre 0,25 y 10 mg/m<sup>2</sup> de Si, preferiblemente entre 0,4 y 4 mg/m<sup>2</sup> de Si. Se encontró que estos valores cumplen los requisitos de prevención del manchado por azufre y de adhesión. Por razones de rentabilidad, se prefiere un bajo peso de película. Un valor mínimo adecuado para el peso de la película seca es 0,5 mg/m<sup>2</sup> de Si.

Es también un objeto de esta invención proporcionar envases que comprendan hojalata producida de acuerdo con la invención, y también proporcionar envases que comprendan hojalata de acuerdo con la invención. Estos envases no han causado, durante su producción, ningún problema relacionado con Cr(VI), y proporcionan propiedades iguales o mejores en comparación con los producidos utilizando el tratamiento con Cr(VI).

Ahora se explicará con más detalle la invención por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

Se preparó una disolución acuosa de siloxano mezclando en una proporción de 4:1 en volumen una primera disolución que comprendía  $\gamma$ -aminopropiltrióxosilano (CAS 919-30-2) y una segunda disolución que comprendía bis-1,2-[trióxosilil]etano (CAS 16068-37-4) a un pH entre 4 y 6. La primera disolución se había preparado disolviendo 10% en volumen de  $\gamma$ -aminopropiltrióxosilano en agua acidificada (pH $\approx$ 4, con ácido acético). La segunda disolución había sido preparada disolviendo 10% en volumen de bis-1,2-[trióxosilil]etano en una disolución de agua/etanol acidificada (pH  $\approx$  4, ácido acético). Antes de mezclarlas, se diluyeron la primera y segunda disoluciones hasta la misma concentración en volumen, lo que produjo una disolución acuosa final de siloxano que comprendía la cantidad deseada de polisiloxanos. Para los ejemplos se preparó una disolución que comprendía 0,625 g/l de polisiloxanos.

Se aplicó a hojalata no pasivada un peso de película seca de polisiloxano de 4 mg/m<sup>2</sup> de Si utilizando un aplicador de rodillo. Se utilizó el revestimiento con rodillo para asegurar una distribución homogénea de la película húmeda. Se sometieron muestras a diferentes pre-tratamientos, y se aclararon a fondo con agua corriente y agua desmineralizada. Después de eliminar el agua residual del enjuague con rodillos escurridores y secar con aire comprimido, se aplicó por una cara a las muestras 8 ml/m<sup>2</sup> de la disolución acuosa de siloxano con 0,625 g/l. Se colocaron horizontalmente las muestras en un horno de aire caliente a 180°C durante 40 segundos, dando como resultado una temperatura pico del metal (siglas inglesas PMT, es decir, la temperatura máxima del sustrato de acero) de 85°C.

En una línea de estañado comercial se instaló un sistema de pulverización justo por encima de los rodillos escurridores del último tanque de enjuague de la sección de tratamiento de pasivación. Se mantuvo a 85°C el último tanque de lavado a fin de obtener una banda seca justo antes de los rodillos deflectores. La banda de acero utilizada fue una T65 CA de 0,20 mm, con acabado de piedra, con 3,8 g/m<sup>2</sup> de Sn, de los cuales 0,5 g/m<sup>2</sup> eran estaño aleado, y 4 g/m<sup>2</sup> de aceite DOS. Se preparó una disolución acuosa de siloxano de 0,625 g/l y se aplicó mediante boquillas rociadoras en abanico situadas en cada cara de la banda, distribuidas por igual en todo el ancho de la banda, que medía 913,5 mm. Se roció la disolución a razón de 3 l/minuto sobre cada cara de la banda, con una velocidad de banda de 300 m/minuto. La inspección visual arrojó una calidad A. Después de la prueba, las bobinas fueron cortadas en chapas.

En todos los casos se utilizó como referencia hojalata pasivada 311 (T61 CA de 0,20 mm) con un peso de revestimiento de estaño de 2,8 g/m<sup>2</sup> (de los cuales 0,5 g/m<sup>2</sup> eran estaño aleado) y 4 mg/m<sup>2</sup> de aceite DOS.

## ES 2 399 436 T3

### Soldabilidad

5 Se llevaron a cabo ensayos de soldadura en cuerpos de lata de  $\varnothing$  52 x 75 mm. Se utilizó una velocidad de soldadura de 22,9 m/minuto con un ritmo de producción de latas de  $300 \text{ minuto}^{-1}$  y una velocidad de redondeado de 187 m/min. Los cuerpos fueron soldados en la orientación C del grano con un avance de botón de soldadura de 0,67 mm y una fuerza de electrodo de 500 N utilizando una forma de onda senoidal a una frecuencia de 289 Hz.

Las pruebas revelaron que la hojalata tratada con polisiloxano cumple los requisitos comerciales. Su comportamiento es comparable al de hojalata 311 pasivada con cromo.

### Barnizado

10 Transcurrido un día se barnizaron las muestras con PPG3907-301/A de HOBA utilizando una máquina de barnizado Peeters. Después del curado en horno de aire caliente a  $210^{\circ}\text{C}$  durante 12 minutos se obtuvo un peso de película seca de barniz de 4,3 - 5,8  $\text{g/m}^2$ .

### Prueba de manchado por azufre en paneles barnizados

15 Se preparó una disolución con 3,56 g/l de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y 7,22 g/l de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en la cual se habían disuelto 0,5 g/l de monohidrato de hidrocloreuro de L-cisteína ( $\text{HSCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Se esterilizaron paneles planos en esta disolución a  $121^{\circ}\text{C}$  durante 90 minutos. Se realizó observación visual para valorar el coloramiento en orden decreciente con valores desde 0 hasta 5.

### Prueba de adhesión de barniz en paneles barnizados

20 \* La adhesión en seco en paneles planos se probó utilizando el ensayo de corte en retículo (Gitterschnitt, en alemán) según la norma ASTM D3359-02 con una cuchilla transversal Erichsen 430/2 y cinta Scotch nº 610 de 3M. Los valores de deslaminación fueron determinados visualmente y abarcaban en orden decreciente desde Gt 0 hasta 5.

25 \* La adhesión en seco en paneles deformados se probó en paneles planos que habían sido deformados con una profundidad de abombamiento 5 mm y una velocidad de deformación de 0,15 mm/s según la norma ISO 1520 (E) utilizando un equipo de embutición Sheen. Se trazó una cruz sobre el abombamiento Erichsen, atravesando el barniz. La adhesión se probó con cinta Scotch nº 610 de 3M. Los valores de deslaminación fueron determinados visualmente y abarcaban en orden decreciente desde Gt 0 hasta 5.

\* La adhesión en húmedo en paneles planos se probó en paneles esterilizados en caldo a 12 g/l y plasmal a 2 g/l (pH 8,2) a  $121^{\circ}\text{C}$  durante 60 minutos. La adhesión se probó utilizando el ensayo de corte en retículo de acuerdo con la norma ASTM D3359-02 con una cuchilla transversal Erichsen 430/2 y cinta Scotch nº 610 de 3M. Los valores de deslaminación fueron determinados visualmente y abarcaban en orden decreciente desde Gt 0 hasta 5.

30 \* La adhesión en húmedo en paneles deformados se ensayó en paneles planos que habían sido deformados con una profundidad de abombamiento de 5 mm y una velocidad de deformación de 0,15 mm/s según la norma ISO 1520 (E) utilizando un equipo de embutición Sheen. Se esterilizaron muestras en caldo a 12 g/l y plasmal a 2 g/l (pH 8,2) a  $121^{\circ}\text{C}$  durante 60 minutos. Se trazó una cruz sobre el abombamiento Erichsen, atravesando el barniz. La adhesión se probó con cinta adhesiva nº 610 de 3M. Los valores de deslaminación fueron determinados visualmente y abarcaban en orden decreciente desde Gt 0 hasta 5.

35 Los resultados de las pruebas de resistencia al manchado por azufre y los ensayos de adherencia del barniz se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de pruebas de manchado por azufre y de adhesión de barniz para paneles de hojalata tratada con polisiloxano, con diferentes pretratamientos, pesos de revestimiento de polisiloxano y condiciones de curado.

Muestra	Pretratamiento	Aplicación	Peso seco de película	Curado	Manchado por azufre	Adhesión en húmedo	
						Muestra plana	Muestra deformada
01	agua desmin., 100°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	0	Gt ¼	Gt 0
02	agua desmin., 25°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	1/4	Gt ¼	Gt 0
03	NaOH 0,1M, 25°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	0	Gt 0	Gt 0
04	NaOH 0,1M, 40°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	¾	Gt 0	Gt 0
05	NaOH 0,1M, 85°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	2½	Gt 0	Gt 0
06	NaOH 0,1M, 85°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	3	Gt 0	Gt 0
07	Bonderizado S5160, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	5	Gt 0	Gt 0
08	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M, 25°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	¼	Gt 0	Gt ¼
09	agua desmin., 100°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 1,25 g/l	8 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	0	Gt ¼	Gt ¼
10	agua desmin., 100°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,31 g/l	2 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	¼	Gt 0	Gt 0
11	agua desmin., 100°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,15 g/l	1 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	1/8	Gt 0	Gt 0
12	agua desmin., 100°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,075 g/l	0,5 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 40 segundos	0	Gt 0	Gt 0
13	agua desmin., 100°C, 30 segundos	8 ml/m <sup>2</sup> / 0,625 g/l	4 mg/m <sup>2</sup> de Si	180°C, 60 segundos	0	Gt 0	Gt 0

5 Se puede concluir que el tipo de pretratamiento afecta significativamente al manchado por azufre. Tanto un simple baño en agua caliente (muestra 1) como una inmersión a baja temperatura y ligeramente alcalina (muestra 3) proporcionan resultados satisfactorios. El aumento de la temperatura del baño de inmersión alcalino (muestras 4 y 5) y el aumento de la alcalinidad (muestra 6) producen una disminución en la resistencia al manchado por azufre. La muestra 7 fue pretratada con un agente limpiador basado en KOH, dando como resultado una resistencia al manchado por azufre muy escasa. Sorprendentemente, incluso un pretratamiento a baja temperatura y ligeramente ácido (muestra 8) proporciona resultados satisfactorios.

10 Comparando la muestra 1 con las 9 - 12, se puede concluir que los pesos de película seca hasta un mínimo de 0,5 mg/m<sup>2</sup> cumplen los requisitos de prevención del manchado por azufre y de adhesión. Por motivos de rentabilidad, se prefiere un bajo peso de película.

15 El curado a una PMT de 85°C (muestra 1) en comparación con una PMT más alta, de 160°C (muestra 13), proporciona ya una red de polisiloxano que está lo suficientemente condensada para proteger contra el manchado por azufre.

20 Se examinaron con XPS de resolución angular muestras de hojalata pretratadas, con el fin de estudiar el efecto del pretratamiento sobre la concentración superficial de grupos hidroxilo. Se encontró que tanto un pretratamiento con agua caliente como un pretratamiento alcalino produjeron mayores concentraciones superficiales de grupos hidroxilo.

Preferiblemente, los disolventes del revestimiento de polisiloxano se eliminan por completo, por ejemplo por evaporación de los disolventes, como resultado de una temperatura elevada. La eliminación de agua, en especial, es importante para una condensación completa de los grupos silanol en la película de polisiloxano.

## Prueba de envasado

- Se cortaron y barnizaron por ambas caras chapas de hojalata de 52 x 50 cm, procedentes del ensayo en línea, con el revestimiento PPG2145-801/C de Packaging Coatings, utilizando una máquina de barnizar Wagner. Primeramente se barnizaron las chapas por una cara y se secaron en un horno a 190°C durante 9 minutos. Después de barnizar la otra cara, se curaron las chapas a 200°C durante 16 minutos. El espesor del barniz aplicado osciló de 5,6 a 7,3 µm. Se fabricaron tapas de envase con terrazas a partir de chapas barnizadas y sin barnizar, en una prensa Bliss II, utilizando aceite NF-110084 de PPG. Después de formar la curvatura, se aplicó a las tapas de envase el compuesto de base acuosa WBC 733 PHV de Darex/Grace con un equipo de revestimiento automático Grace BBX. La cantidad aplicada fue de  $82 \pm 5$  mg por cada tapa de lata, utilizando una separación de boquilla de 0,8 mm y una presión de 1,15 bar, con una velocidad de producción de 200 envases/minuto y una velocidad de rotación de 400 min<sup>-1</sup>. El compuesto se secó en un horno a 110°C durante 20 minutos y se almacenaron a 20°C durante al menos 48 horas. La hojalata de acuerdo con la invención se ensayó con los siguientes componentes:
- 1: Caldo y plasmal: se envasaron 206 g de caldo a 12 g/l + plasmal a 2 g/l, 80°C, con un espacio vacío de 5%. Se llenaron y se cerraron bajo vapor, con esterilización a 121°C durante 60 minutos
  2. Ácido acético / sal: se envasaron 206 g de NaCl al 3,6% + 1% de ácido acético, a 80°C, con un espacio vacío de 5%. Se llenaron y se cerraron bajo vapor, con pasteurización a 85°C durante 30 minutos
  3. Dulce de leche condensada: Llenado y cerrado bajo vapor
  4. Sopa de tomate: Llenado a 80°C con espacio libre de 5%. Llenado y cerrado bajo vapor y esterilizado a 121°C durante 60 minutos.
- Los envases utilizadas fueron latas comerciales (de 0,73 mm) para alimentos, fabricadas con hojalata 311 pasivada. Las tapas de los envases fueron fabricadas con la hojalata de acuerdo con la invención. Las latas llenas de leche condensada se cerraron sólo con tapas sin barnizar. La sopa de tomate se cerró tanto con tapas barnizadas como sin barnizar. Los otros envases fueron cerrados con tapas, de los cuales alguna había sido rayada deliberadamente atravesando el barniz. Todas las latas cerradas fueron almacenadas 35°C y se abrieron al cabo de tres meses para realizar una evaluación visual adicional. El ensayo de envasado mostró resultados de corrosión y adhesión para la hojalata tratada con polisiloxano similares en comparación con la referencia 311. Sólo los extremos sin barnizar mostraron algunas pequeñas manchas partas en las partes fuertemente deformadas (terrazas), que también se observaron en la referencia de 311.
- Por supuesto, debe entenderse que la presente invención no está limitada a las realizaciones descritas y a los ejemplos que se han descrito en lo que antecede, sino que abarca todas y cualesquiera realizaciones dentro del alcance de la descripción y las reivindicaciones siguientes.



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir hojalata, que comprende los pasos de
  - proporcionar una banda de acero laminado en frío y recocido;
  - limpiar y decapar la banda de acero;
  - 5 - dotar a la banda de acero de una capa de estaño;
  - tratar la capa de estaño de forma que se obtenga una capa de estaño libre de contaminantes orgánicos y con una elevada concentración superficial de grupos hidroxilo a fin de asegurar la perfecta mojabilidad y adsorción del polisiloxano y/o los componentes de (poli)silanol de los cuales está formado en última instancia el polisiloxano, a la capa de estaño
  - 10 - proporcionar una disolución acuosa que comprende la cantidad deseada de siloxanos o (poli)silanoles a la capa de estaño para aplicar la capa de revestimiento sobre la capa de estaño;
  - aplicar una capa de revestimiento sobre la capa de estaño, en donde la capa de revestimiento comprende polisiloxano, en donde el polisiloxano se produce por una reacción de polimerización de monómero de mono-silano en donde el monómero de mono-silano es  $\gamma$ -amino-propiltrióxidosilano y monómeros de bis-silano en donde los monómeros de bis-silano es bis-1,2-[trióxidosilil]etano;
  - 15 - someter a la capa de revestimiento a un paso de secado para eliminar disolventes y/o para iniciar la reacción de polimerización y/o para curar la película de polisiloxano con el fin de completar la reacción de polimerización en donde se produce una capa de revestimiento, que comprende polisiloxano, con un peso de película seca entre 0,25 y 10 mg/m<sup>2</sup> de Si,
  - 20 - opcionalmente, aplicar una película de aceite sobre la capa de revestimiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de estaño es sometida a un paso de fusión y temple.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el paso de secado se realiza utilizando el calor residual de la banda.
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mono-silano comprende un grupo amino destinado a servir como un grupo químicamente reactivo durante el curado de barniz, lo que da como resultado una óptima adhesión del barniz a la película de polisiloxano final.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polisiloxano para la película de polisiloxano se produce por una reacción de polimerización de (poli)silanoles, que se forman por hidrólisis de monómeros de mono-silano y/o bis-silano.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la capa de estaño después de la fusión es templada en agua alcalina o en agua caliente para lograr una alta concentración superficial de grupos hidroxilo.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos que forman el polisiloxano, y/o los componentes de (poli)silanol de los cuales está formado en definitiva el polisiloxano y/o el polisiloxano así formado son aplicados a la capa de estaño por medio de un procedimiento de rociado o un procedimiento de revestimiento por plasma.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de revestimiento consiste sustancialmente en polisiloxano.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el etanol es el producto de reacción de la hidrólisis de los monómeros de silano.
- 40 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el monómero de mono-silano es  $\gamma$ -amino-propiltrióxidosilano con  $R=CH_3CH_2$  e  $Y=CH_3CH_2CH_2NH_2$  y en donde el monómero de bis-silano es bis-1,2-[trióxidosilil]etano con  $R=CH_2CH_3$  y  $Z=CH_3CH_3$ .
- 45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la proporción de monómero de mono-silano con respecto a monómeros de bis-silano se sitúa entre 1,0 y 9,0.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución que debe aplicarse a la capa de estaño se aplica mediante un procedimiento de rociado y comprende preferiblemente agua, aproximadamente 0,125 a 0,88% en peso de etanol, y de 0,25 a 3,0 g/l de polisiloxano o compuestos precursores de polisiloxano ((poli)silanoles).
- 50 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se produce una capa de revestimiento que comprende polisiloxano, que tiene un peso de película seca de al menos 0,5 mg/m<sup>2</sup> de Si.
14. Hojalata producida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la hojalata comprende un sustrato de acero, preferiblemente en donde el sustrato de acero es proporcionado en forma de una

banda en donde la capa de revestimiento que comprende polisiloxano ha sido producida por una reacción de polimerización de monómero de mono-silano en donde el monómero de mono-silano es  $\gamma$ -amino-propiltrietoxisilano y monómeros de bis-silano en donde los monómeros de bis-silano es bis-1,2-[trietoxisilil]etano y tiene un peso de película seca entre 0,25 y 10 mg/m<sup>2</sup> de Si.