19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 445 042**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

B21D 22/20 (2006.01)

B21D 51/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2007 E 07727286 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2004874**

54 Título: **Método para el recubrimiento de rollo o láminas metálicas para producir artículos huecos**

30 Prioridad:

31.03.2006 US 396268

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

27.02.2014

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
TRAKEHNER STRASSE 3
60487 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**WIETZORECK, HARDY;
WENDEL, THOMAS y
ERIKSSON, MATS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 445 042 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

Método para el recubrimiento de rollo o láminas metálicas para producir artículos huecos

5 La invención afecta al método para el recubrimiento de un rollo metálico o de láminas metálicas con una composición para el tratamiento o pre-tratamiento por el cual dicho material metálico tratado se configura más adelante a un artículo como un contenedor o una cubierta, especialmente a una lata, y se limpia entonces y opcionalmente además o bien se pre-trata químicamente y después de recubre con tinta o pintura o se trata químicamente. En lo siguiente, la línea de producción de una lata de aluminio de dos piezas se selecciona para demostrar por un lado el procedimiento convencional actual y por el otro lado un procedimiento según la invención.

10 En la producción actual de latas, una planta de latas de aluminio compra rollos de aluminio a una laminadora de aluminio que tiene un dispositivo de enrollado en frío de aluminio. La reserva de rollos de aluminio es típicamente de un tipo de aleación específica que se usa en muchas plantas de latas. Estos rollos de aluminio se mandan entonces a la planta de latas que tiene un denominado post-lubricante aplicado en la superficie. El post-lubricante es un aceite o una composición basada en éster, que tiene típicamente una considerable cantidad de aceite vegetal o aceite mineral o ambos. El post-lubricante ayuda en la protección a la corrosión del material metálico.

15 El rollo de aleación de aluminio usado para la producción de latas a menudo se enrolla a un espesor de lámina en el intervalo de 0,45 a 0,25 mm en la laminadora de aluminio mientras un espesor de lámina, por ejemplo, de 0,25 mm se reduce durante el procedimiento de configuración en la planta de latas a un espesor de lámina por ejemplo de 0,10 mm, a menudo en aproximadamente 4 o 5 etapas de procedimiento en una fabricadora de armazones.

20 Primero, en el extremo frontal de la planta de latas, el rollo, que soporta típicamente un post-lubricante que contiene aceite en sus superficies, se pone en una desenrolladora para desenvolver el rollo.

25 Entonces, se aplica una composición lubricante que puede contener aceite, éster(es), emulsificador(es) o agua o una combinación de los mismos en el rollo, por ejemplo, con la ayuda de una boquilla pulverizadora. Puede denominarse "post-lubricante" también y puede ser una composición igual o similar en comparación con el primer post-lubricante. Esta composición lubricante se aplica al rollo, que se usa después para ayudar en la configuración de la lata, típicamente justo antes o en la "fabricadora de copa" o ambos. Después de que la fabricadora de copas ha producido latas pre-formadas denominadas "copas", las copas se transportan a la denominada máquina fabricante del armazón ("fabricadora de armazón").

30 La fabricadora del armazón usa típicamente una composición que contiene aceite, emulsificador(es), éster(es), refrigerante(s) o cualquier combinación de los mismos para la configuración adicional y la refrigeración de las herramientas y el componente configurado. Este equipo da forma a las copas mediante un procedimiento de embutido y estirado a la forma final y a la calidad de superficie final de la superficie como se conoce bien, por ejemplo, como una lata de cerveza o como una lata de cola. El procedimiento de embutido y estirado o procedimientos de configuración parecidos provocan tanta fuerza en el material de aluminio que la aleación de aluminio en las herramientas fluye como en una operación de formación en frío. Después de generarse la forma del denominado "armazón", la parte superior de la copa embutida se corta ("recortado" en una "recortadora") y las latas se transportan a la denominada "lavadora" que tiene varios baños donde en los procedimientos actuales, en diferentes etapas de procedimiento se lleva a cabo la limpieza y donde se aplican típicamente diferentes compuestos químicos en diferentes baños. Entre medias y opcionalmente al final de la lavadora también, hay al menos un enjuagado con agua.

40 Las latas de aluminio se producen actualmente a una velocidad de 1000 a 4000 unidades de lata por minuto en una línea, que se embuten y estiran a menudo por hasta 10 fabricadoras de armazón paralelas, aunque a menudo solo se embuten a copas por solo una fabricadora de copas antes en esta línea.

El procedimiento de (pre-)tratamiento típico en una lavadora de latas puede comprender a menudo las siguientes etapas:

- 45
1. Pre-enjuague – etapa 0
 2. Pre-limpieza – etapa 1
 3. Limpieza ácida – etapa 2
 4. Enjuague A/B – etapa 3a
 5. (Pre-)tratamiento de manchas de la copa – etapa 4

50

 6. Enjuague A/B – etapa 5
 7. Enjuague DI – etapa 6 (agua desionizada, a menudo incluso reciclada)
 8. Mejorador de la movilidad – etapa 7.

Los armazones de lata que provienen de la fabricadora del armazón tienen típicamente superficies externas muy suaves, aunque necesitan limpiarse. Puede usarse Gardobond® S 5240 und Gardobond® 45 CR de Chemetall GmbH en las etapas de (pre-)limpieza para deshacerse de aceite, suciedad y otros contaminantes como el aceite quemado y otros componentes orgánicos quemados que pueden provocar que el armazón de la lata parezca negra y para eliminar así el contenido de post-lubricante, del lubricante de formación de copa y de refrigerante/lubricante de la formadora del armazón. Dichas composiciones de limpieza ácida acuosas pueden contener fluoruro libre o Fe^{2+} junto con al menos un agente oxidante como un peróxido. Aunque cuanto más largo o más fuerte sea el ataque químico en el baño ácido, más rugoso puede volverse el armazón de la lata. El color del armazón de la lata puede incluso volverse blanco, si hay un ataque químico demasiado fuerte. Y el armazón de la lata tiene que eliminarse además, si tiene una fricción muy alta. Los armazones de lata no pueden transportarse de una forma adecuada sin haber aplicado un mejorador de la movilidad si muestran una cierta rugosidad. Disminuyendo la tasa de ataque químico, hay menos o ninguna necesidad de aplicar un mejorador de movilidad.

Entonces la lata puede (pre-)tratarse con una composición acuosa para un recubrimiento de conversión basado típicamente en Zr, F y PO_4 , por ejemplo, con el producto Gardobond® 1450 N o Gardobond® 764 de Chemetall GmbH o con Alsurf 450® de Nippon Paint Corp, en el denominado “procedimiento de 4 etapas” o “tratamiento de manchas de copa” de la lavadora de manera que el fondo (copa) de la lata está protegida durante la pasteurización frente a la corrosión ya que la pasteurización se necesita a menudo especialmente para latas de cerveza. Este tratamiento de manchas de copa típicamente lleva a un recubrimiento que contiene zirconio que tiene un contenido en zirconio a medir como zirconio elemental en el intervalo de 2 a 14 mg/m^2 de Zr. La aplicación de dichas composiciones en una lavadora de latas es un procedimiento difícil debido a la estabilidad limitada del sistema y debido a la generación de lodo. El recubrimiento generado a menudo afecta a la movilidad de las latas. La movilidad de las latas que están y ruedan una paralela a la otra estando en una cinta transportadora o en una estera de transporte está significativamente influida por las propiedades de deslizamiento de las superficies de la lata y de los recubrimientos en los armazones de las latas. La movilidad está directamente relacionada con la velocidad de producción en la planta de latas. Cuanto mayor es la movilidad, mayor sería la velocidad de producción y la capacidad de producción.

Aplicando un denominado “mejorador de la movilidad” al armazón de la lata especialmente en la etapa 7 de la lavadora, por ejemplo, una composición acuosa en la base de una mezcla de tensioactivos en disolución acuosa, la capacidad de deslizamiento de la superficie mayoritariamente rugosa del armazón de la lata se mejora.

Las latas pueden embarcarse a una cervecería, donde, por ejemplo, la cerveza puede pasteurizarse o bien antes de rellenar las latas o después de haber rellenado las latas. En el último caso, especialmente la superficie externa no tratada adicionalmente de la copa puede sustentar corrosión, por ejemplo, mediante ennegrecimiento si hay una protección insuficiente a la corrosión. La pasteurización se lleva a cabo normalmente con agua caliente de aproximadamente 75 a 95°C. A esta temperatura, la copa se volvería blanca a grisácea y a veces incluso negra por el comienzo de corrosión en la superficie metálica si no está protegida para la corrosión. Por lo tanto, una protección de la superficie externa de la copa es importante ya que solo las otras superficies externas además de que las superficies internas independientemente unas de las otras se pintan o imprimen con tinta o pintura o ambas. Dicho cambio de color tiene que evitarse.

Se ha encontrado que el contenido de ácido fosfórico de una cola típica puede corroer la pared de una lata típica de aluminio en aproximadamente 6 horas si no hay dentro protección a la corrosión. Por lo tanto, incluso las roturas y grietas del material metálico y de sus recubrimientos deberían reducirse o incluso evitarse para minimizar el riesgo de corrosión de dichas latas no solo en la superficie interna, sino incluso para evitar la corrosión de fisuras.

Este procedimiento convencional en una lavadora de latas a menudo muestra las siguientes desventajas:

La sucesión de baños y (pre-)tratamientos de los armazones de las latas en la lavadora es compleja y difícil, y es un sistema sensible, incluso en relación a las operaciones de configuración anteriores. Los efectos más desventajosos se relacionan con el (pre-)tratamiento de manchas de copa y al (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad.

1.) El (pre-)tratamiento de manchas de copa es a menudo desventajoso porque:

- a) El efecto de reducción de la capacidad de deslizamiento de los armazones de las latas por el recubrimiento quizás más o menos cristalino y típicamente relativamente rugoso generado con la composición de manchas de copa.
- b) La pérdida de adhesión de pintura en el área de estrechamiento de los armazones de la lata, que es cerca del área donde la tapa se unirá, ya que el recubrimiento de manchas de copa más o menos cristalino no es suficientemente flexible para curvarse significativamente en el área de estrechamiento y provoca micro-grietas y fracturas durante la curvatura que provoca micro-grietas y fracturas de la capa de pintura aplicada en el recubrimiento de manchas de copa además, por lo cual las micro-grietas y fracturas que se dan principalmente en los segmentos de regiones externas curvadas de forma convexa, especialmente si están recubiertas con una tinta altamente pigmentada o pintura altamente pigmentada o ambas, por lo que puede darse más tarde óxido blanco; por lo tanto, sería una gran ventaja evitar este tipo de fallo.

c) La temperatura del baño de (pre-)tratamiento de manchas de copa está a menudo en el intervalo de 35 a 60°C que es caro.

d) Los costes de los compuestos químicos en el (pre-)tratamiento de manchas de copa.

e) La generación de lodo, que provoca pausas para limpiar los baños durante los que no hay producción en la línea.

5 f) La eliminación de agua residual, compuestos químicos y lodo.

g) En el baño para un (pre-)tratamiento de manchas de copa solo un contenido muy bajo de azufre es aceptable, aunque fácilmente un cierto contenido de azufre del baño de limpieza ácida puede introducirse: Si un cuerpo permanece hacia arriba y no hacia abajo, lo que ocurre en algunas situaciones, dicho armazón de lata alto en la etapa 4 introduce ácido sulfúrico y otros ácidos a partir de la disolución de limpieza ácida en el baño de la etapa 4, que debería tener por lo tanto un sobreflujo continuo y una pérdida de compuestos químicos para asegurar un contenido en azufre muy bajo en el baño.

10 h) El tiempo de (pre-)tratamiento a usar es solo muy pocos segundos para un armazón de lata, aunque si la velocidad de transporte de la lata se reduce o si ocurre una parada de línea, el recubrimiento de manchas de copa tiene más tiempo para desarrollarse y es por tanto más espeso y rugoso. Entonces la capacidad de deslizamiento de este recubrimiento se reduce significativamente.

15 Por lo tanto, sería una ventaja significativa evitar un (pre-)tratamiento de manchas de copa o usar un (pre-)tratamiento de manchas de copa que no genera un recubrimiento cristalino rugoso como recubrimientos en la base de al menos un fosfonato ya que es posible usar las denominadas “moléculas de auto-ensamblaje” (MAE) en la base de al menos un compuesto seleccionado del grupo de ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados y/o usar un (pre-)tratamiento de manchas de copa con menos consecuencias medioambientalmente hostiles.

20 Un mejorador de movilidad creará un recubrimiento bien deslizable en la superficie del armazón de la lata, de manera que una superficie más o menos rugosa se allana y se hace mejor deslizable que sin dicho recubrimiento.

2.) El uso de un mejorador de movilidad es a menudo desventajoso porque:

25 a) La composición mejoradora de movilidad – en lo siguiente denominada “mejorador de la movilidad” – es hoy a menudo una composición acuosa en la base de tensioactivos o ésteres o ambos. Cuanto mayor es la concentración del mejorador de movilidad o cuanto más tiempo se aplica por ejemplo durante una parada de línea, pueden ocurrir problemas en el pintado o impresión de la lata después: cuanto más hidrófila es la superficie recubierta con el mejorador de movilidad, más fácilmente pueden darse problemas humectantes, si se usa una tinta o una pintura que es más hidrófoba que las pinturas o tintas usadas típicamente o ambas para las superficies externas de una lata o un artículo son más hidrófobas. Hay entonces un problema que se da por la insuficiente adherencia a la superficie. Aunque típicamente, no se da un problema en las superficies internas de una lata o de un artículo, ya que se usa a menudo una tinta o pintura hidrófilas o ambas.

30 b) Puede darse una suciedad a partir de un mejorador de movilidad que puede provocar un tipo de fallo denominado “anillos de sal” que pueden estar causados por una concentración demasiado alta de un baño de mejorador de movilidad, especialmente se dan cuando una alta concentración de mejorador de movilidad se aplica al armazón de lata alta, cuando el mejorador de movilidad forma un anillo de película líquida en el fondo y se seca. Dichos anillos de sal son una razón para el rechazo de dichos armazones configurados recubiertos.

35 El porcentaje de rechazos por el (pre-)tratamiento de manchas de copa y el (pre-)tratamiento del mejorador de la movilidad puede ser al menos 0,1% de la producción total de latas, quizás incluso a veces más del 1%, que es un alto factor de coste en dicha producción en masa. Estas dos etapas de producción parecen ser típicamente las etapas con las mayores tasas de fallo. Una línea de producción de latas solo puede tener costes por el rechazo de latas en el intervalo de vagamente medio millón de € por año.

40 El documento US 5.603.754 protege un procedimiento para tratar latas de hojalata o aluminio con una composición acuosa de base de titanio o zirconio, fluoruro, agente oxidante, fosfato y ácido orgánico complejante después de formar las latas. El documento WO 98/05804 A1 enseña un artículo de metal recubierto que tiene un recubrimiento de conversión y un recubrimiento en la base de resina de aldehído con forma de feno-, naftol- o bisfenol.

45 Es por lo tanto un objeto de la invención proponer un método más sencillo o más barato para producir artículos huecos como latas o cubiertas. Es otro objeto de la invención proponer un método para producir artículos huecos como latas y cubiertas en una sucesión de procedimientos menos compleja, menos inestable o más corta.

50 Se ha encontrado actualmente que pueden darse a menudo micro-grietas en la aleación de aluminio de latas en la superficie exterior de la copa, que parecen surgir de la configuración en el fabricante de armazón. Dichas grietas pueden contener aceite dentro, ya que las fuerzas capilares son muy fuertes, incluso a pesar de calentamiento y altas presiones de pulverización. El aceite puede permanecer en las micro-grietas, de manera que el aceite puede extenderse fuera de las micro-grietas si la lata se calienta mientras el interior de la lata no está pintada aún. La

pintura de base en agua aplicada después no es entonces capaz de cubrir las pequeñas áreas cubiertas de aceite de la superficie interior. Entonces no hay pintura, y a estos defectos, no hay protección a la corrosión. Por lo tanto, se prefiere optimizar el procedimiento de configuración incluso para reducir los números y el tamaño de las microgrietas durante las etapas de configuración.

5 Se ha encontrado actualmente que hay varias ventajas si el armazón de lata configurado no está recubierto con los compuestos químicos específicos del "procedimiento de etapa 4" usado convencionalmente en la actualidad en la base de Zr, F y PO₄ en la etapa 4 de la lavadora, aunque si el rollo metálico o las láminas metálicas ya estén recubiertas antes.

10 Se ha encontrado actualmente que al menos una parte del contenido de zirconio aplicado en un recubrimiento rico en zirconio en el rollo puede permanecer en la superficie o en la capa superficial o ambos del material metálico durante la configuración e incluso durante la limpieza después de la configuración, lo que es muy extraordinario.

15 Se ha encontrado actualmente que una lata puede producirse con una resistencia de manchas de copa perfecta sin usar el "procedimiento de etapa 7" convencional con un mejorador de movilidad, si un rollo metálico o si láminas metálicas se pre-recubren con un recubrimiento resistente a la corrosión adecuado. Esta etapa puede por lo tanto omitirse o puede sustituirse por ejemplo, por una etapa de enjuagado con agua o con agua que tiene un bajo contenido en tensoactivo(s). Dicha omisión solo es posible si las existencias de material metálico habían mostrado un recubrimiento adecuado antes de la configuración que permanece durante el procedimiento al menos parcialmente en la superficie metálica o lleva a una superficie metálica modificada, o ambos.

20 Una investigación reveló que el zirconio está presente en la superficie de un armazón de lata, aunque ningún (pre-)tratamiento de manchas de copa o ninguna otra composición que contiene zirconio se había aplicado en la lavadora.

25 Fue extraordinario que el contenido de zirconio de la capa de pasivado que contiene zirconio presente en el rollo metálico o en las láminas metálicas ensayadas no se eliminara totalmente en la configuración y en el siguiente procedimiento de limpieza. Por lo tanto, se cree que el contenido de zirconio de este recubrimiento se transformó en la superficie de la aleación de aluminio durante la configuración especialmente durante las etapas de embutido y estirado en las fabricadoras de armazones, especialmente debido a la alta presión y quizás debido a las altas temperaturas presentes durante la configuración.

30 Se ha encontrado que el recubrimiento aplicado en la superficie metálica es capaz de ayudar en el procedimiento de configuración del rollo metálico o láminas metálicas además de en la configuración adicional de los armazones pre-configurados como copas y armazones (de lata), especialmente en el fabricante de copas o en el fabricante de armazones o ambos de un fabricante de latas.

Compendio de la invención

35 La invención afecta a un método para el recubrimiento de un rollo metálico o de láminas metálicas con una composición de recubrimiento acuosa que comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio, por lo cual dicho rollo metálico o láminas metálicas tratadas está/están configurada(s) por extrusión en frío, por embutición profunda, por embutición, por estrechamiento, por troquelado, por estiramiento o por cualquier combinación de dichas etapas de procedimiento a un artículo hueco como un contenedor o un cubierta y se limpia entonces y opcionalmente se recubre adicionalmente o bien por pre-tratamiento químico y después por recubrimiento con tinta o pintura o ambas o por tratamiento químico.

40

Descripción de la(s) realización(ones) preferida(s)

45 Si se usa un "tratamiento" químico, no se aplican más pintura ni tinta. Si se usa un "pre-tratamiento" químico, se aplican una pintura o una tinta o ambas después del (pre-)tratamiento. El (pre-)tratamiento químico puede ser en algunas realizaciones solo una limpieza o comienza con una limpieza, por lo cual la limpieza puede ser una limpieza alcalina o una limpieza ácida o ambas una después de la otra. La definición de los procedimientos de configuración como extrusión en frío, embutición profunda, embutición, estrechamiento, troquelado o estiramiento se van a ver para definirse de una manera amplia. Ellos además del término "configuración" en si mismo cubrirán todos los procedimientos de formación en frío que pueden usarse para la configuración de rollo metálico o láminas metálicas para artículos huecos que provocan un significativo flujo de material dentro del material metálico.

50 En lo siguiente, el procedimiento es según la invención y sus efectos se demuestran para una línea de latas de aluminio, aunque de forma similar, otros contenedores o incluso cubiertas u otros artículos huecos pueden producirse en un procedimiento idéntico o en similar.

55 En el método según la invención, el artículo a producir puede ser preferiblemente una lata. Más preferido, la lata se produce como una lata de dos piezas que tiene un armazón de lata y una tapa unida más tarde por ejemplo, por unión con adhesivo para completar la lata. En contraste a ello, las latas para comida se producen más a menudo

como latas de tres piezas: están compuestas de un fondo, un armazón y una tapa, y en muchos casos no hay embutición necesaria para la configuración de los componentes metálicos.

Preferiblemente, el artículo se produce a partir de un rollo metálico o a partir de láminas metálicas hechas de aluminio, aleación de aluminio u hojalata. Sin embargo, si los materiales del rollo metálico o de las láminas metálicas a configurar muestran propiedades adecuadas del material, otros materiales metálicos, por ejemplo, como aleación de magnesio, acero, zinc, material metálico recubierto de zinc o recubierto de aleación, podrían usarse también. Son especialmente preferidos los materiales seleccionados del grupo que consiste en las aleaciones de aluminio 1119, 3004, 3104, 5052, 5154A y 5182 además de hojalatas. En este documento, a menudo una aleación de aluminio como Al 3104 se usa para la producción de los armazones, por ejemplo, para una lata de dos piezas, que se usa solo en este documento como un ejemplo para el uso de la invención.

El recubrimiento según la invención puede aplicarse preferiblemente en una línea de recubrimiento de rollo en un rollo metálico o en otra parte en láminas metálicas. El rollo metálico o las láminas metálicas pueden recubrirse preferiblemente por inmersión, inmersión y enjuague, inmersión y escurrido, pulverizado, pulverizado y enjuague, pulverizado y escurrido, recubrimiento por rodillos, pulverizado electrostático o por cualquier combinación de dichas etapas de procedimiento.

Preferiblemente, el rollo metálico o las láminas metálicas están recubiertos en un procedimiento sin enjuague, especialmente con una película líquida de una composición de recubrimiento acuoso en el intervalo de 1 a 25 ml/m² especialmente para rollo, más preferido de 2 a 15 ml/m² o 3 a 10 ml/m². Si las láminas metálicas están recubiertas, la película líquida aplicada puede estar incluso en el intervalo de 1 a 100 ml/m², más preferido de 2 a 75 ml/m² o 3 a 50 o 4 a 30 ml/m². El recubrimiento puede quizás aplicarse raramente en un procedimiento de enjuague, aunque más a menudo en un procedimiento sin enjuague, donde no hay enjuague después con agua, aunque donde la película líquida se seca en el sitio en la superficie metálica. El secado está en ambas variaciones llevadas a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 18 a aproximadamente 100°C TMM (temperatura máxima del metal).

Preferiblemente, el rollo metálico o las láminas metálicas recubiertas se seca(n), por lo cual un recubrimiento de tratamiento con un peso de recubrimiento se produce en el intervalo de 4 a 300 mg/m², más preferido en el intervalo de 6 a 150 mg/m², lo más preferido en el intervalo de 8 a 80 o de 10 a 50 mg/m².

Preferiblemente, el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas muestra(n) un recubrimiento con un contenido de hafnio, titanio o zirconio o cualquier combinación de ellos en el intervalo de 1 a 50 mg/m², medido como el elemento, más preferido en el intervalo de 2 a 30 mg/m², lo más preferido en el intervalo de 3 a 20 o de 4 a 15 mg/m², para la suma de estos elementos en la actualidad. Se prefiere especialmente un contenido de zirconio en el intervalo de 1 a 40 mg/m², medido como el elemento, más preferido en el intervalo de 2 a 30 mg/m², lo más preferido en el intervalo de 3 a 20 o de 4 a 15 mg/m². Los mismos intervalos se aplican para un contenido de titanio o un contenido de hafnio.

Preferiblemente, el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas muestra(n) un recubrimiento que tiene un contenido esencial de al menos un tipo de anión que contiene flúor como el fluoruro, de al menos un hidróxido, de al menos un óxido, de al menos un fosfato o de cualquier combinación de los mismos por lo cual el recubrimiento tiene un contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento acuosa contiene agua, al menos un compuesto seleccionado de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio, además de opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en las siguientes clases y compuestos: fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados; ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros, fluoruros complejos; taninos, ácido tánico, complejos de tanino; compuestos fenólicos y sus derivados, especialmente aquellos con propiedades similares a taninos, ácido tánico o complejos de tanino, compuestos contenidos en dispersiones poliméricas orgánicas o incluso al menos una dispersión pueden añadirse; polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados, especialmente aquellos con la base de acrílico, epoxi, poliéster, estireno, uretano o cualquier combinación de los mismos; ceras; compuestos que contienen boro como ácido bórico, fluoruro complejo con boro y borato de amonio; compuestos de metal alcalino; compuestos de amonio; nanopartículas inorgánicas como aquellas con la base de compuestos de tierras raras, zinc, compuestos de zinc, óxidos, silice o silicatos; nitratos; sulfatos; silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados; compuestos de aluminio; compuestos de elementos de tierras raras como compuestos de cerio; compuestos de itrio; compuestos de manganeso; compuestos de molibdeno; compuestos de estaño; aminas y sus derivados como alcanolaminas; agentes complejantes; ácidos carboxílicos como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido láctico y ácido tartárico además de sus derivados; tensioactivos; aditivos como agentes antiespumantes y biocidas además de disolventes orgánicos. El(los) disolvente(s) orgánico(s) se añade(n) solo típicamente si hay un contenido de al menos un material polimérico orgánico.

Una adición o contenido de al menos un compuesto seleccionado del grupo de taninos, ácido tánico, complejos de tanino, compuestos fenólicos y sus derivados puede ayudar en la protección de la corrosión, especialmente en la resistencia de manchas de copa. Una adición o contenido de al menos un compuesto seleccionado del grupo de

silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados puede ayudar durante el procedimiento de configuración. Una adición o contenido de al menos un compuesto que contiene boro puede quizás usarse para el complejado o para la estabilización de constituyentes o ambos de la composición de recubrimiento acuoso.

5 Preferiblemente, la composición de recubrimiento acuoso para el recubrimiento del rollo metálico o las láminas metálicas contiene en muchas realizaciones según la invención además de agua al menos un compuesto de cada grupo de 1. compuestos de zirconio, titanio y hafnio, 2. ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros y fluoruros complejos; 3. fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados además de 4. opcionalmente al menos un compuesto cada uno de compuestos de nitrógeno, de polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados o de taninos, ácido tánico, complejos de tanino, compuestos fenólicos y sus derivados o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones de la presente invención, puede contener además de agua al menos un compuesto de cada grupo de 1. compuestos de zirconio, titanio y hafnio además de 2. ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros y fluoruros complejos. En algunas realizaciones, esta composición puede consistir esencialmente en los compuestos como se menciona en este documento anteriormente bajo los grupos 1. a 4. o bajo los grupos 1. a 2.. Más allá, en dichas realizaciones, puede haber una pequeña cantidad de compuestos como al menos un compuesto de nitrógeno como un nitrato o una amina o ambos, como un sulfato, como un agente complejante o como un aditivo, por lo cual la suma de dichos compuestos es a menudo preferiblemente no más que 0,5 g/L.

20 El contenido de la suma de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 50 g/L, más preferido en el intervalo de 0,2 a 30 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,5 a 15 g/L. El contenido de la suma de zirconio, titanio y hafnio calculado o medido como los elementos en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L. En el grupo de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio, el al menos un compuesto de zirconio parece ser el más importante. El contenido de la suma de fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados en la composición de recubrimiento calculado excluyendo la proporción de los cationes está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 25 g/L, más preferido en el intervalo de 0,2 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,5 a 8 g/L. El contenido de la suma de ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros y fluoruros complejos en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 50 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 30 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L.

30 El contenido de la suma de taninos, ácido tánico, complejos de tanino, compuestos fenólicos y sus derivados en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L. El contenido de la suma de polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 o de 1 a 5 g/L. El contenido de la suma de compuestos contenidos en dispersiones poliméricas orgánicas o incluso las dispersiones se añaden además del contenido de ceras en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, más preferido en el intervalo de 0,05 a 7 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,1 a 4 g/L. El contenido de la suma de compuestos que contienen boro en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L. El contenido de la suma de nanopartículas inorgánicas en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 1 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L. El contenido de la suma de agentes complejantes, nitratos, sulfatos, aminas, ácidos carboxílicos, sus derivados además de aditivos en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, más preferido en el intervalo de 0,05 a 6 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,1 a 3 g/L. El contenido de la suma de silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 4 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. El contenido de la suma de iones de aluminio, iones de elementos de tierras raras, iones de itrio, iones de manganeso, iones de molibdeno e iones de estaño en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 6 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 3 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. Preferiblemente, al menos un disolvente orgánico se usa solo si hay un contenido de al menos un material polimérico orgánico, más preferido solo un bajo contenido como hasta 5 g/L.

55 Si se usa un procedimiento sin enjuague, puede preferirse tener un bajo contenido en cationes especialmente de cationes de metal alcalino que pueden estar preferiblemente sustituidos al menos parcialmente por iones de amonio. Preferiblemente, el contenido de iones de metal alcalino está en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 1 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L. El contenido de iones amonio en la composición de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 6 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 4 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,2 a 2 g/L.

60 El recubrimiento generado en el rollo metálico o en las láminas metálicas contendría preferiblemente 1 a 50 mg/m² de zirconio medido como el elemento, más preferido 2 a 35 mg/m², lo más preferido 3 a 25 mg/m².

5 Preferiblemente, la superficie del rollo metálico o de las láminas metálicas según la invención está recubierta con un recubrimiento en la base de al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio que ayuda como una capa de pasivado por lo cual este recubrimiento mostraría un contenido de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en al menos un tipo de anión que contiene flúor como fluoruros, hidróxidos, óxidos, fosfatos y otros compuestos.

10 En una etapa de formación de copa – que puede ser la primera etapa de configuración, el espesor de lámina del rollo/lámina metálica puede reducirse, por ejemplo, en aproximadamente 2 a 12% del espesor de lámina de la copa, aunque en una fabricadora de armazón – que puede usarse por ejemplo en una etapa de embutido y estirado que puede mencionarse como “embutido y estirado” (“operación E y E”) – las copas tendrían que pasar por ejemplo 4 conjuntos de anillos apretados por un punzón interno que fuerza al material metálico a comenzar el flujo.

En una máquina de configuración como una fabricadora de copa, por ejemplo, 24 o 36 copas singulares pueden configurarse a partir del rollo metálico recubierto o a partir de las láminas metálicas recubiertas, por ejemplo, troquelando en una etapa de troquelado, cuyas copas pueden ser entonces de aproximadamente 0,5 a 5 cm de alto, para latas de bebidas a menudo aproximadamente 3 cm de alto.

15 Entonces las copas pueden configurarse adicionalmente, por ejemplo, en una fabricadora de armazones, por ejemplo, por troquelado con una prensa de troquelado las copas en, por ejemplo, 4 anillos uno después del otro por lo cual el diámetro de cada copa está significativamente estrechado y por lo cual opcionalmente una copa o un estrechamiento o cualquier otra geometría específica o cualquier combinación de las mismas puede generarse. Así, el espesor de lámina de los armazones configurados puede reducirse significativamente, por ejemplo, de aproximadamente 0,2, 0,25 o 0,3 mm por debajo de por ejemplo, 0,08, 0,1, 0,12 o 0,15 mm. La temperatura de la herramienta de la configuración puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 60 a 110°C, especialmente en el intervalo de 80 a 90°C. Las altas fuerzas durante la configuración pueden llevar a altas temperaturas de la copa formada, que puede entonces enfriarse inmediatamente en contacto con una composición que contiene un aceite, emulsionante(s), éster(es), refrigerante(s), agua o cualquier combinación de los mismos. Esta composición puede ser especialmente una emulsión basada en aceite hidráulico, por lo que el contenido de un aceite comparado incluyendo todos los aditivos típicos de dicha composición puede en algunos casos ser menor que el contenido de al menos un refrigerante en esta composición post-lubricante o refrigerante o ambas. En una máquina de configuración como una fabricadora de armazones, esta composición puede presionarse en las partes a configurar con una cierta presión como aproximadamente 4 bares para enfriar las partes y las herramientas.

30 Preferiblemente, el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están configurada(s), por lo cual una película que contiene aceite se mantiene en la superficie metálica recubierta o modificada del rollo o láminas o ambas durante la configuración, por lo cual la película que contiene aceite está apoyada en la superficie metálica mejor que sin ningún contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos en la capa de superficie o en el recubrimiento. La composición de la película que contiene aceite puede variar significativamente dependiendo de los constituyentes principales añadidos a una estación de procedimiento adicional como una fabricadora de armazones y puede contener predominantemente aceite, éster(es) o refrigerante(s).

En este documento, los términos “armazones”, “armazones configurados” y “artículos configurados” significarán lo mismo.

40 Puede darse una reducción significativa de desgaste de las herramientas recubiertas que muestran un contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos o que tiene un recubrimiento con dicho contenido o ambos.

45 El recubrimiento puede ayudar en la lubricación durante al menos una etapa de configuración, por ejemplo, en la formación de una copa o un armazón o ambos de un artículo configurado, aumentando la lubricidad usando un aceite, emulsificador(es), éster(es), refrigerante(s) o cualquier mezcla de los mismos que contienen la composición como película en las copas, armazones, artículos configurados o cualquier combinación de estos en al menos una máquina de configuración como en la fabricadora de armazones.

Preferiblemente, el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están configurada(s) en una fabricadora de copas y en una fabricadora de armazones.

50 Cuanto mayor es el contenido de aceite de esta composición, mejor puede ser en algunas realizaciones el efecto de troquelado, aunque mejor debe ser la limpieza después en la lavadora. Por lo tanto, puede preferirse un alto contenido en aceite.

55 Preferiblemente, el recubrimiento que muestra un contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos no se elimina totalmente en la configuración y en el procedimiento de limpieza, aunque se mantiene al menos parcialmente después de la configuración como en una fabricadora de copa y en una fabricadora de armazones o limpieza o ambos y opcionalmente durante la sucesión de procedimientos adicional en la lavadora, o bien como una capa, como residuos del recubrimiento o como una superficie metálica modificada que tiene al menos un menor contenido del recubrimiento incorporado en el material metálico o como cualquier combinación de estos. El

recubrimiento aplicado al rollo metálico o a las láminas metálicas puede dar el artículo hueco producido una capa o una superficie metálica modificada o ambos y puede ayudar a resistir o resiste la corrosión en un procedimiento como la pasteurización, por ejemplo, de comida, bebida, etc., especialmente en la región de una copa.

5 En muchas realizaciones, como parece, al menos una parte del zirconio, titanio, hafnio o cualquier combinación de los mismos como está presente en los correspondientes compuestos se incorpora en la superficie del material metálico durante la configuración, por lo cual se genera una superficie modificada.

10 Preferiblemente, el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están conformada(s) de manera tal, que el hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos a partir de los compuestos correspondientes presentes se toma al menos parcialmente a partir del recubrimiento en el material metálico, por lo tanto se modifica al menos una parte de la superficie metálica.

Por la presente, una capa superficial que puede mostrar una transición continua a la parte interior o a las otras partes del material metálico puede en algunos casos generarse lo que se modifica en comparación al material metálico original. Aunque puede darse, que el material modificado se localice incluso en zonas delgadas en las partes internas del material metálico por medio de la configuración.

15 Preferiblemente, el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están configurada(s) de una forma, que el recubrimiento que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo de los compuestos de zirconio, compuestos de titanio, compuestos de hafnio o cualquier combinación de los mismos o sus constituyentes se incorpora(n) al menos parcialmente en el material metálico durante la configuración, especialmente en una región
20 cerca de la superficie del material metálico. Sin embargo, puede darse que al menos una parte menor del recubrimiento como residuos se mantenga como una capa en el rollo metálico configurado o láminas metálicas configuradas.

Se supone que un contenido de zirconio, titanio, hafnio o cualquier combinación de los mismos en la superficie o en la región cercana a la superficie del material metálico o ambos mejora el flujo del material metálico durante la configuración, por lo que puede crearse menos grietas o más pequeñas y una mejor resistencia a la corrosión.

25 Mediante una capa que contiene una cantidad de hafnio, titanio, zirconio o cualquier mezcla de estos en la superficie metálica configurada, mediante una superficie metálica modificada químicamente o mediante ambos, puede conseguirse un mejor soporte y apoyo de una composición basada en aceite/emulsificador/éster/refrigerante en la superficie metálica durante la configuración bajo condiciones duras. Entonces puede usarse una película más delgada de dicha composición lubricante/refrigerante. Incluso las herramientas parecen trabajar durante más tiempo,
30 lo que es una gran ventaja para la fabricadora de latas, también, ya que se dan altos costes en las fabricadoras de copas y las fabricadoras de armazones. La vida de las herramientas puede prolongarse de por ejemplo, aproximadamente 18 meses a aproximadamente 20 a 24 meses, por ejemplo para una herramienta específica de formación de copas.

35 Al menos una etapa de limpieza ácida para la limpieza de los armazones o artículos configurados de polvo, aceite, refrigerante(s), etc. es necesaria, por lo cual la superficie de los artículos configurados se limpia y opcionalmente se ataca químicamente para deshacerse, por ejemplo, del óxido generado en la superficie metálica especialmente en materiales metálicos ricos en aluminio. La composición de limpieza ácido acuosa usada para un ataque químico puede comprender al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y otro(s) ácido(s) mineral(es) o puede comprender al menos un agente oxidante como un peróxido
40 como peróxido de hidrógeno, por ejemplo, junto con iones de Fe^{2+} .

Preferiblemente, las copas, armazones o artículos metálicos configurados se enjuagan o limpian o ambas. Pueden limpiarse en una disolución o dispersión alcalina, limpiarse o atacarse químicamente o ambas en una disolución o dispersión ácida o limpiarse en una combinación de los mismos, de etapas de limpieza parecidas o diferentes en la sucesión de baños que pueden contener composiciones químicas iguales, parecidas o bastante diferentes como
45 incluso una combinación de limpieza alcalina y limpieza ácida. Preferiblemente, la limpieza puede ser un ataque químico débil por lo cual se eliminan 1 a 12 mg/m² de la superficie del material metálico, más preferido 2 a 8 mg/m².

El ataque químico puede usarse para hacer la superficie del artículo configurado brillante y limpio. Un bajo ataque químico puede eliminar 3 a 10 mg/m², por ejemplo, de aluminio o aleación de aluminio. Aunque una tasa alta de ataque químico a menudo crea una rugosidad de superficie aumentada que lleva típicamente a mayor fricción que disminuye entonces la velocidad de producción. Por lo tanto, sería favorable controlar el troquelado y embutido muy bien para no aumentar la rugosidad de la superficie mediante tasas de ataque químico altas necesarias.

Preferiblemente, al menos una parte de una superficie o de las superficies de las copas, armazones o artículos metálicos configurados que se han enjuagado o limpiado o ambos, muestra un contenido de hafnio, titanio o zirconio o cualquier combinación de ellos que tiene su origen a partir del recubrimiento del rollo metálico o de las láminas metálicas.
55

Preferiblemente, las copas, armazones o artículos metálicos configurados se tratan entonces en algunas realizaciones según la invención con una disolución o dispersión para mejorar la resistencia a la corrosión, para la

mejora de la movilidad, para adhesión de la pintura o adhesión de tinta o para cualquier combinación de estas mejoras.

5 Preferiblemente, los armazones o artículos, especialmente cubiertas o contenedores como latas, se producen en algunas realizaciones según la invención sin aplicar una composición mejoradora de la movilidad en sus superficies o con aplicación de dicha composición que es una composición menos hostil medioambientalmente, una composición menos concentrada, una composición menos cara, una composición que genera un recubrimiento menos rugoso o cualquier combinación de los mismos.

10 Preferiblemente, los armazones o artículos metálicos configurados se producen en algunas realizaciones según la invención aplicando un (pre-)tratamiento de manchas de copa o un (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad o ambos en sus superficies que contiene al menos una composición que comprende un contenido de al menos un fosfonato o de al menos un ácido fosfónico o ambos, especialmente dichos compuestos que tienen moléculas con una cadena de alquilo en una parte o en una parte media de dichas moléculas, lo más preferido con una cadena de alquilo que muestra 4 a 40 átomos de carbono, que puede tener la misma estructura molecular como se menciona posteriormente.

15 Durante el (pre-)tratamiento de manchas de copa, la composición acuosa puede, por ejemplo, pulverizarse desde lo alto solo en la parte superior de una copa o de una cara base desde el exterior de un, por ejemplo, almacén que está hacia abajo. El (pre-)tratamiento de manchas de copa puede omitirse o usarse adicionalmente en el procedimiento según la invención, por ejemplo, usado adicionalmente aplicando una composición acuosa que contiene al menos un fosfonato o ácido fosfónico o ambos, especialmente al menos un fosfonato o al menos un ácido fosfónico que tiene una cadena de alquilo en el medio de la molécula, preferiblemente de una cadena de alquilo con 4 a 40 o con 6 a 32 átomos de carbono, más preferido con 8 a 20 átomos de carbono, lo más preferido con 10, 12, 14, 16 o 18 átomos de carbono, que tiene especialmente una cadena de alquilo no ramificada, o aplicando otra composición acuosa principalmente o totalmente inorgánica.

25 Usando (pre-)tratamiento sin manchas de copa o un (pre-)tratamiento de manchas de copa sin ningún contenido de flúor, es posible crear un procedimiento para el tratamiento respectivamente pre-tratamiento sin ningún contenido de flúor, por ejemplo, en todos los baños de la lavadora o solo con un contenido en flúor en uno o dos baños como en un baño de (pre-)tratamiento de manchas de copa, que es una ventaja considerable ya que hay un aumento de demanda para evitar todo el contenido de flúor. Si hay una etapa de limpieza que contiene flúor en la etapa 2, se toma típicamente un cierto contenido de flúor al baño de la etapa 1 y opcionalmente al baño de la etapa 0, también.

30 Por el recubrimiento del rollo metálico o láminas metálicas usadas, especialmente existencias de aleación de aluminio, según la presente invención, puede darse que no haya más una necesidad para un (pre-)tratamiento resistente a la corrosión como un (pre-)tratamiento de manchas de copa. Si no hay recubrimiento de manchas de copa usado o no hay recubrimiento rugoso generado, hay típicamente una superficie menos rugosa generada en los artículos configurados, de manera que muestran un comportamiento deslizante excelente y menos fricción de manera que no habría necesidad para la aplicación de un mejorador de movilidad.

35 Un (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad permite 1. una menor fricción y 2. una menor tensión superficial del agua: Por lo tanto, unos resultados de secado mejores, aunque las gotas en el fondo pueden llevar a un ligero anillo de sal por la concentración relativamente alta de este baño. Si otro tipo de composición se usara para un (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad como una composición acuosa que contiene al menos un fosfonato respectivamente ácido fosfónico, que tiene especialmente una cadena alquilo más larga en el medio de la molécula, esto daría por resultado fricción significativamente disminuida de los armazones de lata, y no se daría ningún anillo de sal, aunque a menudo no habría una tensión superficial disminuida del agua excepto por adición de una pequeña cantidad de al menos un tensioactivo.

45 Si el flúor, especialmente como un monofluoruro, como un bifluoruro, como ácido fluorhídrico o como cualquier combinación de los mismos se añade a o está contenido en un baño de limpieza, a menudo se añade solo al baño de la etapa 2, aunque puede haber un cierto reflujo de flúor transmitido a los baños anteriores, especialmente a los baños de las etapas 1 y opcionalmente 0.

50 La composición para tratar o para pre-tratar las superficies de los artículos metálicos configurados, que se habrían enjuagado o limpiado y enjuagado después del procedimiento de configuración en muchas realizaciones, preferiblemente contiene al menos un compuesto además de agua seleccionado del grupo que consiste en las siguientes clases y compuestos: compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio como sus fluoruros complejos o sus carbonatos de hidróxido; fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados; ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros, fluoruros complejos, ácido fluorhídrico; taninos, ácido tánico, complejos de tanino; compuestos fenólicos y sus derivados, especialmente aquellos con propiedades parecidas a taninos, ácido tánico o complejos de tanino; compuestos contenidos en dispersiones poliméricas orgánicas o incluso las dispersiones se añaden; polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados, especialmente aquellos con la base de acrílico, epoxi, poliéster, estirolo, uretano o cualquier combinación de los mismos; ceras, compuestos que contienen boro como ácido bórico, fluoruro complejo con boro y borato de amonio; compuestos de metal alcalino; compuestos de amonio; nanopartículas inorgánicas como aquellas

con base de compuestos de tierras raras, zinc, compuestos de zinc, óxidos, sílice o silicatos; nitratos; sulfatos; silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados; compuestos de aluminio; compuestos de elementos de tierras raras como compuestos de cerio; compuestos de itrio; compuestos de manganeso; compuestos de molibdeno; compuestos de estaño; aminas y sus derivados como alcanolamina; agentes complejantes; ácidos carboxílicos como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido láctico y ácido tartárico además de sus derivados; tensioactivos; aditivos como agentes antiespumantes y biocidas además de disolventes orgánicos. El(los) disolvente(s) orgánico(s) se añade(n) solo típicamente si hay un contenido de al menos un material polimérico orgánico. Una composición que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados pueden usarse para sustituir un (pre-)tratamiento resistente a la corrosión como un (pre-)tratamiento de manchas de copa o un mejorador de la movilidad o incluso ambos.

Preferiblemente, la composición acuosa para (pre-)tratar los artículos configurados contiene agua, al menos un compuesto seleccionado de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio además de opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en las siguientes clases y compuestos: Fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados; ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros, fluoruros complejos; taninos, ácido tánico, complejos de tanino; compuestos fenólicos y sus derivados, especialmente aquellos con propiedades parecidas a taninos, ácido tánico o complejos de tanino; compuestos contenidos en dispersiones poliméricas orgánicas o incluso se añaden las dispersiones; polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados, especialmente aquellos con base de acrílico, epoxi, poliéster, estireno, uretano o cualquier combinación de los mismos; ceras; compuestos que contienen boro como ácido bórico, fluoruro complejo bórico y borato de amonio; compuestos de metal alcalino; compuestos de amonio; nanopartículas inorgánicas como aquellas con base de compuestos de tierras raras, compuestos de zinc, sílice o silicatos; nitratos; sulfatos; silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados; compuestos de aluminio; compuestos de elementos de tierras raras como compuestos de cerio; compuesto de itrio; compuestos de manganeso; compuestos de molibdeno; compuestos de estaño; aminas y sus derivados como alcanolaminas; agentes complejantes; ácidos carboxílicos como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido láctico y ácido tartárico además de sus derivados; tensioactivos; aditivos como agentes antiespumantes y biocidas además de disolventes orgánicos.

Preferiblemente, al menos un disolvente orgánico se usa solo si hay un contenido de al menos un material polimérico orgánico, más preferido solo un bajo contenido hasta 5 g/L. Una adición o contenido de al menos un compuesto seleccionado del grupo de taninos, ácido tánico, complejos de tanino, compuestos fenólicos y sus derivados pueden ayudar en la protección a la corrosión, especialmente en resistencia de manchas en copa. Una adición o contenido de al menos un compuesto seleccionado del grupo de silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados pueden ayudar durante el procedimiento de configuración. Una adición o contenido de al menos un compuesto que contiene boro puede quizás usarse para el complejamiento o para la estabilización de constituyentes o ambos de la composición (pre-)tratamiento acuosa.

Preferiblemente, la composición acuosa para (pre-)tratar los artículos configurados contiene en muchas realizaciones según la invención además de agua al menos un compuesto de cada grupo de 1. compuestos de zirconio, titanio y hafnio, 2. ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros y fluoruros complejos, 3. fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados además de 4. opcionalmente al menos un compuesto de cada uno de compuestos de nitrógeno, de polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados o de taninos, ácido tánico, complejos de tanino, compuestos fenólicos y sus derivados o de cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones de la presente invención, puede contener además de agua al menos un compuesto de cada grupo de 1. compuestos de zirconio, titanio y hafnio además de 2. ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros y fluoruros complejos. En algunas realizaciones, esta composición puede consistir esencialmente en los compuestos como se menciona en este documento anteriormente bajo los grupos 1. a 4. O bajo los grupos 1. a 2.. Además, en dichas realizaciones, puede haber una pequeña cantidad de compuestos como al menos un compuesto de nitrógeno como un nitrato o una amina o ambos, como un sulfato, como un agente complejante o como un aditivo, por lo cual la suma de dichos compuestos es a menudo preferiblemente no más que 0,5 g/L.

El contenido de la suma de zirconio, titanio y hafnio en la composición de (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L. El contenido de la suma de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio en la composición de (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 50 g/L, más preferido en el intervalo de 0,2 a 30 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,5 a 15 g/L. En el grupo de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio, los compuestos de zirconio parecen ser los más usados o más importantes. El contenido de la suma de fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados en la composición de (pre-)tratamiento acuosa calculada excluyendo la proporción de los cationes está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 25 g/L, más preferido en el intervalo de 0,2 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,5 a 8 g/L. El contenido de la suma de ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros y fluoruros complejos en la composición de (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 50 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 30 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L.

El contenido de la suma de taninos, ácido tánico, complejos de tanino, compuestos fenólicos y sus derivados en la composición (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L. El contenido de la suma de polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados en la composición (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 o de 1 a 5 g/L. El contenido de la suma de compuestos contenidos en las dispersiones poliméricas orgánicas o incluso las dispersiones se añaden además del contenido de ceras en la composición de (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, más preferido en el intervalo de 0,05 a 7 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,1 a 4 g/L. El contenido de la suma de compuestos que contienen boro en la composición de (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 12 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 8 g/L. El contenido de la suma de nanopartículas inorgánicas en la composición (pre-)tratamiento acuoso está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 1 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L. El contenido de la suma de agentes complejantes, nitratos, sulfatos, aminas, ácidos carboxílicos, sus derivados además de aditivos en la composición (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, más preferido en el intervalo de 0,05 a 6 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,1 a 3 g/L. El contenido de la suma de silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados en la composición (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 4 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. El contenido de la suma de iones de aluminio, iones de elementos de tierras raras, iones de itrio, iones de manganeso, iones de molibdeno e iones de estaño en la composición (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 6 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 3 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. Preferiblemente, el contenido de iones de metal alcalino está en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, más preferido en el intervalo de 0,03 a 1 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L. El contenido de iones de amonio en la composición de (pre-)tratamiento acuosa está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 6 g/L, más preferido en el intervalo de 0,1 a 4 g/L, lo más preferido en el intervalo de 0,2 a 2 g/L.

Es especialmente preferido un contenido de un compuesto de flúor como un fluoruro complejo, por ejemplo, de zirconio, titanio, hafnio o cualquier combinación de los mismos en el baño del (pre-)tratamiento de manchas de copa, a menudo junto con un contenido de al menos un compuesto de fósforo como un ortofosfato.

La aplicación de un mejorador de movilidad no sería necesaria o sería menos necesaria si el (pre-)tratamiento de manchas de copa estuviera con la base de una composición que no genera un recubrimiento rugoso, sino bien deslizable como a partir de una composición que contiene al menos un fosfonato o al menos un ácido fosfónico o ambos o si no se hubiera aplicado ninguno de dichos recubrimientos especialmente en un baño de la etapa 4 o un baño parecido de la lavadora. Si por ejemplo, dicha composición se hubiera aplicado en una base de una composición que contiene al menos un fosfonato/ácido fosfónico, el recubrimiento generado sería efectivo como un recubrimiento inhibidor de la corrosión, promotor de la adhesión y mejorador de la movilidad. Se ha probado que un recubrimiento preparado a partir de una composición acuosa que contiene al menos un ácido fosfónico o al menos un fosfonato o cualquier derivado o cualquier mezcla de él, que tiene una cadena de alquilo en la molécula, muestra un efecto mejorador de la movilidad notablemente alto. Dicho recubrimiento puede estar totalmente libre de zirconio, titanio, hafnio o cualquier combinación de los mismos.

Preferiblemente, dichos artículos configurados (pre-)tratados muestran un recubrimiento protector a la corrosión que tiene un contenido esencial de al menos un tipo de anión que contiene flúor como fluoruro, al menos un hidróxido, al menos un óxido, al menos un fosfato, al menos un fosfonato o cualquier combinación de los mismos por lo cual el recubrimiento tiene un contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos.

Sin embargo, se prefiere reducir la cantidad de compuestos que contienen flúor todo lo posible por razones medioambientales. Por lo tanto, se prefiere en algunas realizaciones que incluso los baños después de la limpieza y enjuague de los artículos metálicos configurados estén total o esencialmente libres de flúor.

En un procedimiento especialmente preferido, los armazones o artículos metálicos configurados se producen usando un procedimiento de limpieza y enjuague libre de flúor. Típicamente, actualmente, la mayoría de los baños de limpieza para latas de aluminio se usan con una composición de limpieza ácida que contiene flúor para el ataque ácido y limpieza de los artículos metálicos configurados.

Preferiblemente, los armazones o artículos metálicos configurados se tratan o pre-tratan en una lavadora con baños que están esencial o totalmente libres de flúor, o bien que tienen un contenido de flúor de hasta 0,01 g/L de F_{total} o no más que pocas ppm de flúor que puede ser en algunas situaciones un constituyente, por ejemplo, del agua usada.

Preferiblemente, los artículos configurados están recubiertos con una composición mejoradora de la movilidad que contiene al menos un ácido fosfónico, al menos un fosfonato, al menos un derivado de los mismos o cualquier combinación de los mismos. El recubrimiento generado con eso puede ser a menudo a la vez útil como un recubrimiento inhibidor de la corrosión y por lo tanto protector de manchas de copa, mejorador de la adhesión y mejorador de la movilidad. Por lo tanto, podría usarse preferiblemente para las etapas 4 o 7 o ambas, incluso si se aplicasen solo una vez.

- El valor de pH de una composición mejoradora de la movilidad puede ser crucial también en algunas realizaciones, ya que por encima de pH 7 una composición basada en tensioactivo puede darse deposiciones de sal como anillos de sal en los bordes de los artículos configurados. Por lo tanto, si el pH se hiciera ligeramente ácido, por ejemplo, estando en el intervalo de pH 4,5 a pH 6,5 o a una concentración significativamente disminuida de la composición mejoradora de la movilidad o por ambas, dichas deposiciones de sal pueden evitarse a menudo.
- 5 Por la formación de deposiciones de sal y otras razones mencionadas al principio, se prefiere reducir el contenido de compuestos químicos en una composición mejoradora de movilidad, quizás a una concentración significativamente menor de al menos un tensioactivo o sus derivados o ambos como a un intervalo de 0,001 a 0,3 g/L, preferiblemente en un intervalo de 0,05 a 0,12 g/L, o incluso para evitar dichos compuestos químicos totalmente.
- 10 El método según la presente invención puede usarse para la producción de artículos huecos como un contenedor o como una cubierta, especialmente como una lata de bebida o lata de comida o como una cubierta para interruptores.
- La Figura 1 muestra una sucesión de baños de una lavadora que es típica para un procedimiento de (pre-)tratamiento de armazón de lata convencional actual, pero que puede usarse para un procedimiento de (pre-)tratamiento de armazón según la invención, también.
- 15 La Figura 2 muestra una sucesión de baños de una lavadora que puede usarse para un (pre-)tratamiento de armazón según la invención en un procedimiento esencial o totalmente libre de flúor.
- En el procedimiento del (pre-)tratamiento de estos armazones o artículos configurados y de la impresión de estos en el exterior con tinta o con pintura o con tinta y pintura (barniz) y quizás incluso el recubrimiento interior con pintura, las siguientes variaciones del procedimiento pueden usarse en una lavadora:
- 20 Procedimiento A: El procedimiento convencional total con todas las etapas como se muestran en la Fig. 1.
- Procedimiento B: el procedimiento A con una limpieza y enjuague convencional sin un (pre-)tratamiento de manchas de copa, pero con un (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad como se muestra en la Fig. 1.
- Procedimiento C: el procedimiento A con una limpieza y enjuague convencional, aunque sin un (pre-)tratamiento de manchas de copa y sin (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad como se muestra en la Fig. 1.
- 25 Procedimiento D: el procedimiento A con una limpieza y enjuague libre de flúor, aunque el procedimiento adicional fue como el convencional, como se muestra en la Fig. 2.
- Procedimiento E: el procedimiento A con una limpieza y enjuague libre de flúor, aunque sin un (pre-)tratamiento de manchas de copa, aunque con (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad como se muestra en la Fig. 2.
- 30 Procedimiento F: el procedimiento A con una limpieza y enjuague libre de flúor, aunque sin un (pre-)tratamiento de manchas de copa y sin un (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad como se muestra en la Fig. 2.
- Opcionalmente, en los procedimientos B, C, E o F o en cualquier variación adicional de ellos, al menos una de las etapas de enjuague de agua o de agua DI o de ambas puede omitirse o un enjuague A/B de dos etapas puede acortarse a solo una etapa de enjuague A. Por lo tanto, hay buenas oportunidades de acortar el procedimiento en una lavadora en muchas realizaciones.
- 35 El tiempo de tratamiento preferido de los componentes metálicos en los diferentes baños puede ser generalmente, especialmente en el Procedimiento A respectivo en los correspondientes baños de procedimientos parecidos, por lo cual la numeración del Procedimiento A se usa en este documento:
- Etapas 0 pre-enjuague: 0,1 a 1 s,
- Etapas 1 de prelimpieza: 3 a 20 s,
- 40 Etapas 2 principal de lavado: 20 a 60 s,
- Etapas 3A de enjuague: 3 a 20 s,
- Etapas 3B de enjuague: 8 a 30 s,
- Etapas 4 de (pre-)tratamiento: 5 a 25 s, especialmente 10 a 20 s,
- Etapas 5A de enjuague: 5 a 30 s,
- 45 Etapas 5B de enjuague: 5 a 30 s,
- Etapas 6 con agua reciclada DI: 10 a 60 s,
- Etapas 7 mejoradora de movilidad: 3 a 30 s, especialmente 8 a 20 s.

5 Fue sorprendente que el contenido en zirconio del recubrimiento que contiene zirconio, especialmente como una capa de pasivado, presente en el rollo metálico o en las láminas metálicas ensayadas no se eliminara totalmente en la configuración y en el procedimiento de limpieza posterior a él. Por lo tanto, se cree que el contenido en zirconio del fosfato de zirconio de esta capa se transformó al menos parcialmente y se incorporó en la superficie de la aleación de aluminio durante la configuración incluyendo una etapa de embutido y una etapa de estirado en las fabricadoras de armazón, especialmente debido a la alta presión y quizás debido a las altas temperaturas presentes durante la configuración.

10 Fue muy sorprendente que el ataque ácido de las latas en las etapas 0 a 2 de la denominada limpieza no eliminase el contenido total del zirconio en la región cercana a la superficie de las latas, aunque hubo un cierto contenido de compuesto(s) de zirconio a pesar de una limpieza ácida de aproximadamente 50 a 60 segundos en las etapas 0 a 2 juntas respectivamente de aproximadamente 40 a 45 segundos solo en la etapa 2.

Fue sorprendente que la configuración del material metálico recubierto ha mejorado la vida de las herramientas por un mayor mantenimiento del lubricante en la superficie metálica durante la configuración.

15 Fue sorprendente que el desgaste de las herramientas se redujo ya que hay menos óxido en la superficie del material metálico como óxido de aluminio muy duro que puede ser muy eficaz como un medio de molido.

Fue sorprendente que el material metálico recubierto soporta el aceite, emulsificador(es), éter(es), refrigerante(s) o cualquier combinación de composiciones que los contienen mejor que los materiales metálicos no recubiertos convencionales.

Ejemplos y ejemplos comparativos

20 Los ejemplos y ejemplos comparativos descritos en lo siguiente pretenden dilucidar el tema de la invención en más detalle. Las concentraciones y composiciones especificadas en la tabla 1 se refieren a las composiciones acuosas como se usan en el baño para el recubrimiento del rollo.

25 Un rollo hecho de la aleación de aluminio 3104 (AlMg1Mn1) a usar para la producción del armazón de una lata de bebida se recubrió con la ayuda de un rodillo embadurnador a una velocidad de línea de 120 m/min con una composición acuosa como se muestra en la tabla 1 para producir un recubrimiento en seco.

30 Dichos rollos recubiertos tenían una delgada película que contiene aceite de un post-lubricante que no se eliminó. El rollo se desenrolló en la desenrolladora y se llevó a la fabricadora de copas, donde el rollo se pulverizó primero con un lubricante que contiene aceite en ambos lados que se apretó después de manera que hubo películas de aproximadamente 250 mg/m² en cada lado antes de la configuración de las copas. Entonces, las copas se transportaron a la fabricadora de armazones, donde primero se pulverizaron con una composición que contiene aceite y refrigerante que se mezcló con la composición que contiene suciedad y aceite dejada en las copas para tener una película lubricante y refrigerante durante la configuración de armazones de lata largos que tienen un diámetro exterior significativamente menor y espesor de lámina significativamente menor que las copas. Entonces los armazones de lata se recortaron en la parte superior para tener una longitud de armazón definida y para crear los bordes precisos. Entonces se transportaron a la serie de baños de la lavadora.

Tabla 1: Composiciones de recubrimiento y recubrimientos del rollo hecho de aleación de aluminio además de sus propiedades.

Baño: g/L	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
H ₂ ZrF ₆	2,3	1,15	4,6	2,3	2,3
H ₂ TiF ₆	3,4	1,7	0	3,4	3,4
HF	0,06	0,03	0,08	0,06	0,06
F _{total}	3,7	1,8	2,6	3,7	3,7
H ₃ PO ₄	0	0	0	0,8	3,2
Película líquida	4 ml/m ²	4ml/m ²	4 ml/m ²	4 ml/m ²	4 ml/m ²
Recubrimiento:					
Peso de recubrimiento	12 mg/m ²	6 mg/m ²	12 mg/m ²	13 mg/m ²	16 mg/m ²
Peso de Zr del recubrimiento	4 mg/m ²	2 mg/m ²	8 mg/m ²	4 mg/m ²	4 mg/m ²
Procedimiento:					

ES 2 445 042 T3

Peso de Zr en el armazón	3 mg/m ²				
Peso de Zr después de la limpieza	2 mg/m ²				
Reducción de aceite para la configuración	10%				
Ensayo de manchas de copa	Mejor que convencional				
Vida de la herramienta	> 10% +				
Movilidad	Igual o mejor que convencional				
Adhesión al estrechamiento	Mejor que convencional				
Reducción de compuestos químicos en la lavadora	> 10%				
Resultados medioambientales	> 5% menos de agua residual, menos lodo				
Baño: g/L	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 8	Ej. Comp. 1
H ₂ ZrF ₆	2,3	2,3	2,3	2,3	0,05
H ₂ TiF ₆	3,4	3,4	3,4	3,4	0
HF	0,06	0,06	0,06	0,06	0,005
F _{total}	3,7	3,7	3,7	3,7	0,30
H ₃ PO ₄	6,4	3,2	3,2	3,2	0,04
NH ₃	0	0,5	0	0	0,02
Aminosilano	0	0	1,2	3,6	0
Película líquida	4 ml/m ²	4 ml/m ²	4 ml/m ²	4 ml/m ²	4 ml/m ²
Recubrimiento:					
Peso de recubrimiento	20 mg/m ²	16 mg/m ²	17 mg/m ²	20 mg/m ²	4,5 mg/m ²
Peso de Zr de recubrimiento en el rollo	4 mg/m ²	4 mg/m ²	4 mg/m ²	4 mg/m ²	-

Más adelante, en uno de los ejemplos adicionales se aplicó una composición con base de carbonato de zirconio y amonio junto con un polímero orgánico o una pequeña cantidad de cera como cera de polietileno o ambos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el recubrimiento de un rollo metálico o de láminas metálicas con una composición de recubrimiento acuosa que comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio por lo cual el rollo metálico o láminas metálicas tratadas está/están configurada(s) por extrusión en frío, por embutición profunda, por embutición, por estrechamiento, por troquelado, por estirado o por cualquier combinación de dichas etapas de procedimiento a un artículo hueco como un contenedor o una cubierta y se limpia después y opcionalmente se recubre adicionalmente o bien por pre-tratamiento químico y después por recubrimiento con tinta o pintura o ambas o por tratamiento químico.
2. El método según la reivindicación 1, por el cual el artículo a producir es una lata o una cubierta.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, por el cual el artículo se produce a partir de un rollo metálico o a partir de láminas metálicas hechas de aluminio, aleación de aluminio u hojalata.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico o las láminas metálicas están recubiertas en un procedimiento sin enjuague, especialmente con una película líquida en el intervalo de 1 a 100 ml/m².
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual la composición acuosa de recubrimiento para recubrir el rollo metálico o las láminas metálicas contiene agua, al menos un compuesto seleccionado de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio además de opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del siguiente grupo de clases y compuestos que consisten en: fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados; ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros, fluoruros complejos; taninos, ácido tánico, complejos de tanino; compuestos fenólicos y sus derivados; compuestos contenidos en dispersiones poliméricas orgánicas o incluso las dispersiones; polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados; ceras; compuestos que contienen boro; compuestos de metal alcalino; compuestos de amonio; nanopartículas inorgánicas; nitratos; sulfatos; silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados; compuestos de aluminio; compuestos de al menos un elemento de tierra rara; compuestos de itrio; compuestos de manganeso; compuestos de molibdeno; compuestos de estaño; compuestos de aminor y sus derivados; agentes complejantes; ácidos carboxílicos y sus derivados; tensioactivos; aditivos y disolventes orgánicos.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico o las láminas metálicas recubiertas está/están secas, por lo cual un recubrimiento con un peso de recubrimiento se produce en el intervalo de 4 a 300 mg/m².
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas muestra(n) un recubrimiento con un contenido de hafnio, titanio o zirconio o cualquier combinación de ellos en el intervalo de 1 a 50 mg/m², medido como el elemento.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas muestra(n) un recubrimiento que tiene un contenido esencial de al menos un tipo de anión que contiene flúor como fluoruro, al menos un hidróxido, al menos un óxido, al menos un fosfato o cualquier combinación de los mismos por el cual el recubrimiento tiene un contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas esta/están configurada(s) en una fabricadora de copas y en una fabricadora de armazones.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están configurada(s) de una forma, que el recubrimiento que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos de zirconio, compuestos de titanio, compuestos de hafnio o cualquier combinación de los mismos o sus constituyentes está/están incorporado(s) al menos parcialmente en el material metálico durante la configuración, especialmente en una región cercana a la superficie del material metálico.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están configurada(s) de tal forma, que el hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos a partir de los correspondientes compuestos presentes se toma al menos parcialmente a partir del recubrimiento en el material metálico, por lo cual se modifica al menos una parte de la superficie metálica.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual el rollo metálico recubierto o las láminas metálicas recubiertas está/están configurada(s), por lo cual una película que contiene aceite se mantiene en la superficie metálica recubierta o modificada del rollo o láminas o ambos durante la configuración, por lo cual la película que contiene aceite se soporta en la superficie metálica mejor que sin ningún contenido de hafnio, titanio, zirconio o cualquier combinación de los mismos en la capa superficial o en el recubrimiento.
13. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual las copas, armazones o artículos metálicos configurados se enjuagan o limpian o ambos.

14. El método según la reivindicación 13, por el cual la limpieza es un ataque ácido débil por el cual se eliminan 1 a 12 mg/m² a partir de la superficie del material metálico.
- 5 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual una superficie de las copas, armazones o artículos metálicos configurados que se han enjuagado o limpiado o ambos muestra un contenido de hafnio, titanio o zirconio o cualquier combinación de ellos.
16. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual las copas, armazones o artículos metálicos configurados se tratan con una disolución o dispersión para mejorar la resistencia a la corrosión, para la mejora de la movilidad, para adhesión de la pintura o adhesión de la tinta o para cualquier combinación de estas mejoras.
- 10 17. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual los armazones o artículos metálicos configurados, especialmente latas, se producen sin aplicar una composición mejoradora de la movilidad en sus superficies.
- 15 18. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, por el cual los armazones o artículos metálicos configurados se producen con aplicación de un (pre-)tratamiento de manchas de copa o un (pre-)tratamiento mejorador de la movilidad o ambos en sus superficies que contiene al menos una composición que comprende un contenido de al menos un fosfonato o al menos un ácido fosfónico.
19. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual los armazones o artículos metálicos configurados se producen con una limpieza y enjuague libre de flúor.
- 20 20. El método según la reivindicación 19, por el cual los armazones o artículos metálicos configurados se tratan o pre-tratan en una lavadora con baños que están esencial o totalmente libres de flúor.
- 25 21. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual la composición de (pre-)tratamiento acuosa para recubrir los artículos configurados contiene agua, al menos un compuesto seleccionado de compuestos de zirconio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio además de opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del siguiente grupo de clases y compuestos que consiste en: fosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfonatos y sus derivados; ácido fluorhídrico, monofluoruros, bifluoruros, fluoruros complejos; taninos, ácido tánico, complejos de tanino; compuestos fenólicos y sus derivados; compuestos contenidos en dispersiones poliméricas orgánicas o incluso las dispersiones; polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque y copolímeros injertados; ceras; compuestos que contienen boro; compuestos de metal alcalino; compuestos de amonio, nanopartículas inorgánicas; nitratos; sulfatos; silanos, siloxanos, polisiloxanos y sus derivados; compuestos de aluminio; compuestos de al menos un elemento de tierras raras; compuestos de itrio; compuestos de manganeso; compuestos de molibdeno, compuestos de estaño; aminas y sus derivados; agentes complejantes; ácidos carboxílicos y sus derivados; tensioactivos; aditivos y disolventes orgánicos.
- 30 22. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el cual los artículos configurados están recubiertos con una composición mejoradora de la movilidad que contiene al menos un ácido fosfónico, al menos un fosfonato, al menos un derivado de los mismos o cualquiera combinación de los mismos.
- 35

Fig. 1: Diagramas de flujo de procedimiento de una línea con una etapa de limpieza que contiene fluoruro en la etapa 2:

Fig. 2: Diagramas de flujo de procedimiento de una línea con una etapa de limpieza que está libre de fluoruro: