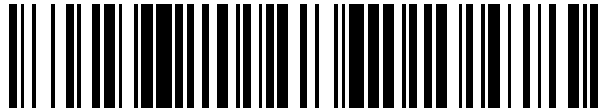


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 619**

51 Int. Cl.:

C25D 11/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11808615 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2665847**

54 Título: **Pretratamiento de hojalata antes de un lacado**

30 Prioridad:

18.01.2011 DE 102011002836

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

07.08.2015

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**SUNDERMEIER, UTA;
WOLPERS, MICHAEL;
ROTH, MARCEL y
STODT, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 542 619 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

Pretratamiento de hojalata antes de un lacado

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de protección frente a la corrosión de hojalata, en el que ya en una única etapa de procedimiento se aplica una imprimación adherente de laca de protección frente a la corrosión, que hace que durante el contacto de la hojalata pretratada de acuerdo con la invención, dotada de una laca de cubierta con líquidos que liberan o contienen compuestos de azufre y alimentos que contienen proteínas se supriman de manera eficaz decoloraciones negras de la superficie de brillo metálico de la hojalata pretratada. En el procedimiento de acuerdo con la invención se polariza de manera anódica la hojalata en un electrolito que contiene silicatos de la composición $M_2O \cdot nSiO_2$, siendo M un ion de metal alcalino o ion de amonio cuaternario y n un número natural entre 0,8 y 7. Una pasivación convencional posterior de la superficie de hojalata puede conservar permanentemente de manera adicional el aspecto metálico de la superficie de hojalata, siendo especialmente eficaz una pasivación con una composición acuosa ácida a base de compuesto de zirconio y titanio soluble en agua y ofreciendo ventajas adicionales. La hojalata pretratada de acuerdo con la invención puede usarse en particular para la fabricación de envases aptos para alimentos tales como latas de bebidas o de conservas.

La banda de hojalata se aplica en la industria de alimentos como material adecuado para la fabricación de unidades de envasado para la absorción de líquidos o alimentos conservados, dado que la hojalata debido a la capa de estaño electroquímicamente noble también durante un espacio de tiempo más largo emite sólo cantidades bajas de sales de estaño potencialmente peligrosas para la salud al producto alimenticio que se encuentra en contacto con la superficie de estaño. La banda de hojalata es, por tanto, un producto de partida importante de la industria de procesamiento de acero para envases de alimentos, por ejemplo para la fabricación de latas para el alojamiento de bebidas y productos de sopa, pescado o carne conservados. La industria de envasado usa para la fabricación de latas en la mayoría de los casos hojalata, que está dotada ya de una laca de cubierta orgánica para minimizar adicionalmente la entrada de sales de hierro que pueden acceder al producto con el daño de la capa protectora de estaño y eventualmente influyen negativamente en el sabor del alimento. Para la facilitación de banda de hojalata lacada es necesario tratar previamente la superficie de estaño para garantizar por un lado la adherencia de la laca sobre la superficie metálica y crear por otro lado una protección adicional frente a infiltración corrosiva de la laca. Un pretratamiento adecuado lo representa la cromatización ampliamente extendida todavía en el estado de la técnica de la superficie de estaño mediante la puesta en contacto de la hojalata con una composición acuosa que contiene sales de cromo.

En el desarrollo de procedimientos de pasivación alternativos ha de considerarse otra propiedad de la hojalata que siempre surte efecto cuando deben almacenarse o envasarse alimentos que contienen proteína. Así se producen como productos de degradación de las proteínas bajas cantidades de compuestos de azufre de bajo peso molecular que en cuanto entran en contacto con la superficie de estaño de la hojalata originan decoloraciones negras de la superficie anteriormente de brillo metálico. Dado que los compuestos de azufre de bajo peso molecular, por ejemplo H_2S , son también capaces de difundirse a través de la laca de cubierta orgánica producen decoloraciones negras también sobre la hojalata lacada. Las decoloraciones de este tipo de las superficies internas de las latas de hojalata, aunque de éstas no va acompañado ningún empeoramiento significativo de la adherencia de laca, son indeseadas por la industria de alimentos, dado que éstas producen en los consumidores la impresión de que el alimento envasado no es comestible.

En el estado de la técnica se conocen pretratamientos de hojalata que comprenden la modificación electroquímica de la superficie de estaño y posterior pasivación. El objetivo de estos procedimientos de pretratamiento descritos en el estado de la técnica es junto a la facilitación de una imprimación adherente de laca adecuada para la protección frente a la corrosión, en particular la garantía de la fidelidad de color de los productos de hojalata pretratados y lacados con el contacto con alimentos que liberan compuestos de azufre.

El documento GB 479.746 describe ya el problema de la decoloración de las superficies internas de recipientes de chapas de estaño que se encuentran en contacto con alimentos que contienen proteína y propone aplicar a la chapa de estaño una corriente anódica en un electrolito amoniacal, que hace que la superficie de estaño se vuelva insensible frente a decoloraciones mediante compuestos que contienen azufre. Las chapas de estaño oxidadas de manera anódica de acuerdo con el documento GB 479.746 se dotan de una laca de cubierta orgánica.

En el documento US 3.491.001 se describe un procedimiento para la pasivación de chapas de estaño, en el que tras un pretratamiento anódico en un electrolito alcalino sigue un tratamiento catódico de la chapa de estaño en un electrolito que contiene cromato alcalino. Una cadena de procedimiento electrolítica, tal como se describe en el documento US 3.491.001, protege la superficie de estaño frente a la corrosión y frente a las decoloraciones negras en caso de contacto con alimentos que liberan compuestos que contienen azufre. La pasivación electrolítica que contiene cromo sirve además como imprimación adherente para lacas de cubierta orgánicas aplicadas posteriormente.

Por el documento US 4.448.475 se conoce un pretratamiento anódico de chapas de estaño en un anolito acuoso ácido para la mejora de la adhesión de lacas de cubierta orgánicas aplicadas posteriormente. El procedimiento debe poder aplicarse y debe ser de utilidad en particular para la industria de latas.

- 5 El documento EP 0202870 complementa la enseñanza del documento US 4.448.475 en tales anolitos que contienen estannuros y/o estannatos.

10 A pesar del estado de la técnica ya existente que se refiere a la modificación de superficies de estaño para la conservación del brillo metálico de las superficies internas de recipientes fabricados a partir de chapas de estaño durante el contacto continuo con alimentos, existe una necesidad de desarrollar adicionalmente los procedimientos conocidos con respecto a su rentabilidad y eficacia.

15 El objetivo de la presente invención consiste en particular en tratar previamente productos de hojalata para la fabricación de envases para alimentos en a ser posible una etapa de procedimiento y con pérdida por decapado de estaño lo más baja posible de modo que se garantice una excelente adherencia de capas de cubierta orgánicas sobre la hojalata con al mismo tiempo resistencia permanente de las superficies de estaño pretratadas y lacadas frente a las decoloraciones mediante compuestos sulfídicos.

20 Este objetivo se soluciona en un procedimiento para la pasivación electrolítica de hojalata mediante polarización anódica en un electrolito acuoso alcalino, en el que el electrolito contiene al menos un silicato soluble en agua de la composición $M_2O \cdot nSiO_2$, siendo M un ion de metal alcalino o ion amonio cuaternario y n un número natural entre 2 y 5, y en el que la proporción de silicatos solubles en agua en el electrolito asciende a al menos el 0,5 % en peso, sin embargo a menos del 30 % en peso respectivamente con respecto a SiO_2 .

25 Por hojalata se entiende de acuerdo con la invención todas las chapas de acero galvanizadas o galvanizadas por aleación.

30 Las sales que son parte constituyente del electrolito en el procedimiento de acuerdo con la invención se consideran en el sentido de la presente invención como solubles en agua cuando su solubilidad en agua a un valor de pH de 8 y una temperatura de 20 °C asciende a al menos 50 g/l con respecto a la respectiva sal.

35 Como silicatos solubles en agua se consideran de acuerdo con la invención compuestos de la fórmula molecular general $M_2O \cdot nSiO_2$, con M como ion de metal alcalino o ion amonio cuaternario y n como número natural entre 2 y 5, que tienen a un valor de pH de 8 y una temperatura de 20 °C una solubilidad de al menos 1 g/l con respecto a SiO_2 .

Los iones de metal alcalino M de los silicatos solubles en agua se seleccionan preferentemente de Li, Na y K. Además se prefieren igualmente iones amonio cuaternario con restos alifáticos, que respectivamente no presentan más de 10 átomos de carbono, en electrolitos del procedimiento de acuerdo con la invención.

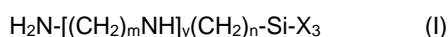
40 Los silicatos solubles en agua adecuados son en particular los denominados vidrios solubles que se preparan mediante fusión de SiO_2 con el respectivo óxido M_2O . Se prefieren aquellos vidrios solubles cuya proporción de SiO_2 se encuentra en el intervalo del 20-40 % en peso. A este respecto se prefieren especialmente aquellos vidrios solubles, cuya proporción molar de $SiO_2 : M_2O$ se encuentra en el intervalo de 3 a 4.

45 La presencia al menos de un silicato soluble en agua en el electrolito del procedimiento de acuerdo con la invención hace que durante la polarización anódica se genere una capa de silicato delgada sobre la hojalata, que representa ya una buena imprimación adherente para lacas de cubierta orgánicas aplicadas posteriormente. Al mismo tiempo, la hojalata polarizada de manera anódica en este electrolito y dotada de una laca de cubierta no experimenta durante el contacto con compuestos que contienen azufre ninguna decoloración negra significativa y el brillo metálico de la superficie de hojalata revestida se conserva en gran parte. El procedimiento de acuerdo con la invención facilita por tanto un pretratamiento de productos de hojalata, que se realiza en una etapa de procedimiento y modifica de manera adecuada superficies de estaño para poder usar hojalata como material de envase para alimentos.

55 La proporción de silicatos solubles en agua en el electrolito del procedimiento de acuerdo con la invención asciende a al menos el 0,5 % en peso, preferentemente al menos el 1 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 2 % en peso, sin embargo a menos del 30 % en peso, preferentemente a menos del 20 % en peso, respectivamente con respecto a la proporción de SiO_2 . Por debajo de una proporción del 0,5 % en peso con respecto a SiO_2 en el electrolito es demasiado pequeño el revestimiento de capa con respecto al elemento Si, que durante la polarización anódica puede depositarse sobre las superficies de hojalata, para ejercer un efecto positivo sobre la adherencia a sistemas de laca orgánicos aplicados posteriormente. A partir de una proporción por encima del 30 % en peso con respecto a SiO_2 se obtienen electrolitos altamente viscosos que son menos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención, dado que el revestimiento de capa de SiO_2 se eleva claramente mediante la película de electrolito que se adhiere sobre la superficie de hojalata, de modo que el resultado del pretratamiento pasa a controlarse mal y por ejemplo se requieren etapas de lavado adicionales o etapas de secado, antes de que la laca de cubierta orgánica pueda aplicarse sobre la hojalata pretratada.

El valor de pH del electrolito se encuentra en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en un intervalo de 8 a 13, de manera especialmente preferente en un intervalo de 10 a 12. En electrolitos con alcalinidad superior se corroe la capa de estaño de la hojalata, mientras que a valores de pH por debajo de 8 disminuye mucho la solubilidad en agua de los silicatos y con más frecuencia se precipita SiO₂.

El electrolito puede contener en el procedimiento de acuerdo con la invención adicionalmente al menos un organosilano, que como tal provoca una silicatización mejorada de las superficies de hojalata y además a través de una funcionalidad adecuada en el resto orgánico que no puede hidrolizarse mejora la adherencia a sistemas de laca orgánicos aplicados posteriormente. A este respecto se prefieren en el procedimiento de acuerdo con la invención aquellos organosilanos como partes constituyentes del electrolito que presentan al menos un sustituyente que puede hidrolizarse, que se disocia durante la hidrólisis como alcohol que presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y contienen al menos un sustituyente que no puede hidrolizarse, presentando este sustituyente que no puede hidrolizarse preferentemente al menos parcialmente funciones amino primarias. De manera muy especialmente preferente, el organosilano se selecciona de compuestos de la siguiente fórmula estructural general (I):



en la que los sustituyentes X respectivamente de manera independiente entre sí se seleccionan de grupos alcoxilo con no más de 4 átomos de carbono, en la que m y n respectivamente de manera independiente entre sí son números enteros entre 1 y 4 e y es un número entero entre 0 y 4.

La proporción de los organosilanos en el electrolito del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,01 % al 5 % en peso.

Para fomentar la reticulación hidrolítica de los organosilanos sobre la superficie de hojalata pueden añadirse al electrolito del procedimiento de acuerdo con la invención sales de aluminio solubles en agua que no contienen haluros, preferentemente en una cantidad de al menos el 0,001 % en peso, sin embargo preferentemente en total no más del 1 % en peso de sales de aluminio.

Además, el electrolito en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente al menos un ácido dicarboxílico orgánico con no más de 6 átomos de carbono y/o su sal metálica soluble en agua, que se selecciona preferentemente de ácido succínico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido glutárico, ácido adípico y/o sus sales de metal alcalino, de manera especialmente preferente se selecciona de ácido oxálico y/o sus sales de metal alcalino. La adición de estos ácidos dicarboxílicos al electrolito hace que se confiera a la superficie de hojalata en el procedimiento de acuerdo con la invención una elevada resistencia frente a la decoloración durante el contacto con alimentos que contienen proteína.

La proporción de los ácidos dicarboxílicos orgánicos en el electrolito del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,01 % al 2 % en peso.

Como otros aditivos pueden estar contenidos en el electrolito del procedimiento de acuerdo con la invención sales solubles en agua inertes que proporcionan una conductividad básica suficiente y así garantizan la rentabilidad del procedimiento de pretratamiento electrolítico. Las sales inertes de este tipo no participan en disolución acuosa de los procesos de electrodos (hojalata, cátodo), es decir éstas no están implicadas en reacciones de transferencia de electrones heterogéneas y sirven exclusivamente para el transporte de corriente. Ciertas sales solubles en agua inertes adecuadas son por ejemplo carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos e hidróxidos de los metales alcalinos. Las sales inertes han de añadirse al electrolito en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente cuando la conductividad específica del electrolito se encuentra por debajo de 1 mScm y concretamente en una cantidad que la conductividad específica del electrolito se encuentre tras la adición de la sal inerte por encima de este valor.

La polarización anódica en el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente con una densidad de corriente de al menos 0,005 A/dm², de manera especialmente preferente de al menos 0,1 A/dm², sin embargo preferentemente no más de 6 A/dm², de manera especialmente preferente no más de 4 A/dm². Las densidades de corriente por debajo de 0,005 A/dm² no pueden modificar de manera adecuada la superficie de estaño, es decir no pueden transformar el óxido mixto existente sobre la superficie que está compuesto de estaño en los estados de oxidación +II y +IV en una capa de óxido que está compuesta mayoritariamente de óxido/hidróxido de estaño(IV), y al mismo tiempo no pueden silicatar la superficie de estaño. Por el contrario las densidades de corriente anódicas por encima de 6 A/dm² en el sentido de la presente invención son desventajosas, dado que con estas densidades de corriente debido a las propiedades semiconductoras de la capa de óxido de estaño se aplica una gran parte de la cantidad de corriente para el desarrollo de oxígeno. Este desarrollo de oxígeno causa por una parte una fuerte reducción del pH delante de la superficie de hojalata, de modo que resulta un desgaste corrosivo elevado de la capa de óxido de estaño, y por otro lado debido al intenso desarrollo de burbujas de gas se producen capas de cubierta oxidicas no homogéneas con defectos locales que representan una imprimación adherente menos adecuada para lacas de cubierta orgánicas. Por tanto, tal como se ha descrito ya, es especialmente ventajoso

ajustar densidades de corriente en el intervalo de 0,5 a 4 A/dm² en el procedimiento de acuerdo con la invención para mantener baja la corrosión del revestimiento de estaño por un lado y por otro lado sin embargo generar un desplazamiento del pH suficiente directamente delante de la superficie de estaño, que sea suficiente para hacer precipitar silicato disuelto como SiO₂ y provocar así una silicatización de la superficie.

La duración de la polarización anódica asciende en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente a al menos 0,2 segundos, de manera especialmente preferente a al menos un segundo, dado que con tiempos de polarización más bajos se recarga la superficie de estaño principalmente de manera capacitiva, sin que fluya una corriente farádica suficiente que pueda modificar químicamente la superficie de estaño. Una duración de la polarización de más de 300 segundos tampoco trae con densidades de corriente bajas ninguna mejora de las propiedades de la capa de cubierta oxídicas como imprimación adherente de laca. Más bien parece aumentar con tiempo de polarización creciente la amorficidad de la capa de óxido debido a una repasivación continua de la superficie, de modo que en procedimientos con polarización de larga duración se empeora la adherencia de la laca sobre las hojalatas pretratadas de esta manera.

El tipo de polarización anódica puede seleccionarse en el procedimiento de acuerdo con la invención libremente y puede realizarse por ejemplo de manera potencioestática, potenciodinámica, galvanoestática o galvanodinámica. Se prefiere sin embargo debido a la procesabilidad más sencilla la aplicación galvanoestática de una corriente. Por tanto se prefiere también un procedimiento galvanoestático de acuerdo con la invención, dado que no se producen oscilaciones en la conductividad del electrolito o bajas modificaciones en la orientación espacial de la hojalata con respecto al cátodo sobre la modificación electroquímica de la superficie de estaño. Si se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de manera potencioestática o potenciodinámica, entonces han de considerarse las densidades de corrientes generalmente preferentes respectivamente como densidades de corriente promediadas temporalmente.

También la realización de un procedimiento de impulsos, en el que se aplican impulsos de corriente o tensión anódicos, es adecuada en el procedimiento de acuerdo con la invención, durando el impulso individual preferentemente al menos 0,2 segundos y no sobrepasando el tiempo de polarización anódica en total, o sea la suma de todos los impulsos anódicos, preferentemente 300 segundos. Durante el contacto de la hojalata con el electrolito ha de evitarse preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención una polarización catódica. En el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la puesta en contacto del electrolito con la hojalata para la polarización anódica preferentemente mediante inmersión completa de la hojalata en el electrolito.

Siempre que se trate de acuerdo con la invención únicamente banda de hojalata, que procede directamente del proceso de fabricación electrolítico para material de banda galvanizado y que aún no se ha lubricado para fines de transporte o para una conformación posterior, no es necesaria una limpieza de la superficie de hojalata antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo, si la banda de hojalata ya se ha almacenado y en particular se ha humedecido con aceites protectores frente a la corrosión o aceites de conformación, entonces es necesaria en la mayoría de los casos una etapa de limpieza para la eliminación de suciedades orgánica y residuos de sal, antes de que pueda pretratarse de manera anódica la hojalata de acuerdo con la invención. Para ello pueden usarse los productos de limpieza tensioactivos conocidos en el estado de la técnica.

El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza en particular por que puede pretratarse hojalata para su uso como material de envase en la industria de alimentos en solo una única etapa de procedimiento de modo que exista una superficie de estaño con buena adherencia a lacas de cubierta orgánicas aplicadas posteriormente y muestre la superficie de estaño al mismo tiempo una buena resistencia frente a decoloraciones negras causadas por azufre durante el contacto con alimentos que contienen proteína. Tanto la adherencia de la laca como la resistencia frente a decoloraciones pueden mejorarse más eventualmente con una pasivación posterior conocida para el experto por el estado de la técnica, convencional que sigue al pretratamiento de acuerdo con la invención, sin embargo se pierde en un modo de procedimiento de este tipo la ventaja de un procedimiento en una única etapa. En un procedimiento especialmente preferente de acuerdo con la invención se realiza por tanto con o sin etapa de lavado con agua y/o de secado intermedia la aplicación de un sistema de laca orgánico directamente tras el pretratamiento anódico.

Sin embargo existe una necesidad de una mejora más amplia de las propiedades de superficie mencionadas anteriormente, de modo que en otro aspecto de la presente invención se prefiera un procedimiento, en el que al pretratamiento anódico con o sin etapa de lavado con agua y/o de secado intermedia le sigue directamente una pasivación posterior, en la que la hojalata polarizada anódicamente de acuerdo con las realizaciones anteriores se pone en contacto con una composición acuosa ácida, que contiene compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si, de manera especialmente preferente de los elementos Zr, Ti y/o Si, en particular de los elementos Zr y/o Ti. Como compuestos inorgánicos solubles en agua de estos elementos son adecuados en particular las respectivas sales de fluorocomplejos, los fluoroácidos y/o sales de los fluoroácidos, de manera especialmente preferente los respectivos fluoroácidos y/o sales de los fluoroácidos. En una forma de realización especialmente preferente, la composición acuosa ácida de la pasivación posterior contiene al menos un compuesto

inorgánico soluble en agua del elemento titanio, que se selecciona preferentemente de las respectivas sales de fluorocomplejos, fluoroácidos y/o sales de los fluoroácidos de titanio.

5 La proporción de los compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si en la composición acuosa ácida de la pasivación posterior asciende en total preferentemente a al menos el 0,001 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 0,01 % en peso, sin embargo en total preferentemente a no más del 0,5 % en peso con respecto al respectivo elemento Zr, Ti, Hf y/o Si, prefiriéndose además cuando está contenido al menos el 0,001 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,01 % en peso con respecto a la composición ácida de compuestos solubles en agua del elemento titanio.

10 Adicionalmente se prefiere cuando la composición acuosa ácida de la pasivación posterior contiene iones fosfato, preferentemente con una proporción de la composición acuosa ácida de la pasivación posterior de al menos el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,1 % en peso, sin embargo preferentemente no más del 3 % en peso con respecto a PO₄.

15 Además, la composición acuosa ácida para la pasivación posterior de la hojalata pretratada anódicamente puede contener polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua tales como por ejemplo poliácridatos, poliisocianatos, poliepóxidos, polialquilaminas, polialquileniminas o derivados de polivinilfenol sustituidos con amino. Se prefieren, cuando el electrolito en el pretratamiento anódico de la hojalata contiene adicionalmente organosilanos con funcionalidad amino, aquellos polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua que pueden
20 reticularse posteriormente en reacciones de condensación, o sea poliisocianatos, poliepóxidos y/o sus mezclas.

La proporción total de polímeros orgánicos solubles en agua y dispersables en agua en la composición acuosa ácida de la pasivación posterior se encuentra en un procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en el intervalo del 0,05 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 2 % al 5 % en peso.

25 El valor de pH de la composición acuosa ácida que se pone en contacto de acuerdo con la invención con la hojalata pretratada anódicamente, se encuentra preferentemente en un intervalo de 2,5 a 5,5.

30 Se prefiere además que la pasivación posterior de la hojalata pretratada anódicamente se realice sin corriente exterior, es decir sin aplicación de una corriente.

La puesta en contacto de la hojalata pretratada anódicamente con la composición acuosa ácida se realiza preferentemente en el denominado procedimiento "*dry-in-place*", en el que sobre la superficie de hojalata se aplica una película húmeda de la composición acuosa ácida, que se seca directamente tras la aplicación. Un procedimiento
35 de este tipo es adecuado en particular para procedimientos de acuerdo con la invención, en los que debe pasivarse posteriormente el material de banda de acero galvanizado pretratado.

Preferentemente se aplica, por tanto, la composición acuosa ácida en la etapa de pasivación posterior en el denominado procedimiento *coil-coating*. Según esto se reviste continuamente banda de metal continuo. La
40 composición acuosa ácida puede aplicarse a este respecto según distintos procedimientos que son habituales en el estado de la técnica. Por ejemplo pueden usarse rodillos de aplicación, con los que puede ajustarse directamente el espesor de película húmeda deseado. Como alternativa a esto puede sumergirse la banda de metal en la composición acuosa ácida o puede pulverizarse ésta con la composición acuosa ácida, después de lo cual se ajusta con ayuda de rodillos extractores el espesor de película húmeda deseado.

45 Tras la aplicación de la composición acuosa ácida se calienta la hojalata así revestida hasta la temperatura de secado necesaria. El calentamiento del sustrato revestido hasta la temperatura de sustrato necesaria ("*peak-metal-temperature*" = PMT) en el intervalo de 120 °C a 260 °C, preferentemente en el intervalo de 150 °C a 170 °C puede realizarse en un horno de paso continuo calentado. La composición acuosa ácida para la pasivación posterior puede
50 llevarse a la correspondiente temperatura de secado o de reticulación sin embargo también mediante radiación de infrarrojo, en particular mediante radiación de infrarrojo cercano.

Un procedimiento de acuerdo con la invención que comprende tanto el pretratamiento anódico en el electrolito que contiene silicato como también la pasivación posterior en la composición acuosa ácida, se caracteriza por que
55 debido a la silicatización de la superficie de estaño realizada ya en la etapa de pretratamiento anódico debe aplicarse un revestimiento de capa comparativamente más pequeño con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si en la pasivación posterior para obtener propiedades excelentes de la superficie como imprimación adherente de laca.

De manera correspondiente a esto se prefieren aquellos procedimientos de acuerdo con la invención, en los que
60 sobre la hojalata en el transcurso de la pasivación posterior resulta un revestimiento de capa de al menos 0,3 mg/m², de manera especialmente preferente de al menos 1 mg/m², sin embargo no más de 20 mg/m², de manera especialmente preferente no más de 10 mg/m² con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de hojalata tratada en el procedimiento de acuerdo con la invención
65 para la fabricación de envases, en particular latas, para la conservación de alimentos.

Ejemplos de realización:

5 Para la ilustración del procedimiento de acuerdo con la invención se pretrató hojalata limpiada (capa de estaño de 2,8 g/m²) en primer lugar de manera electrolítica, a continuación se lavó con agua destilada y a continuación se aplicó eventualmente una película húmeda de un agente de pasivación por medio de Chemcoater[®] y se secó a 50 °C durante 1 min. Las series de ensayo correspondientes están enumeradas en la tabla 1.

10 Las hojalatas tratadas de esta manera se sumergieron sin laca de cubierta durante 1 min a 90 °C hasta la mitad en una disolución de sulfuro de potasio (5 g/l de K₂S + 5 g/l de NaOH en agua), se lavaron con agua y se secaron.

La coloración de las hojalatas se evaluó ópticamente de acuerdo con la siguiente escala:

- 0: ninguna decoloración; brillo metálico
- 1: decoloraciones negras aisladas; <10 % de la superficie
- 15 2: decoloraciones negras salpicadas; <30 % de la superficie
- 3: decoloraciones negras salpicadas; <50 % de la superficie
- 4: decoloraciones negras salpicadas > 50 % y pérdida casi completa del brillo metálico
- 5: decoloraciones negras salpicadas > 50 % y pérdida completa del brillo metálico

20 Los resultados con respecto a las decoloraciones negras tras el contacto de las chapas con la disolución de sulfuro de potasio ("ensayo de sulfuro") están enumerados en la tabla 2.

Tabla 2 Resultados del ensayo de sulfuro

Número de ensayo	Ensayo de sulfuro / escala 0-5
B1	2
B2	0
B3	2
VB1	3
VB2	1
VB3	3
VB4	5

25 De la tabla 2 se deduce que en la comparación directa de procedimientos de acuerdo con la invención que se refieren a una polarización anódica en electrolitos que contienen vidrio soluble con aquellos procedimientos, cuyo electrolito está libre de vidrio soluble, proporciona siempre el procedimiento de acuerdo con la invención el mejor resultado en el ensayo de sulfuro (véase B1-VB1, B2-VB2 y B3-VB3). Además se vuelve claro que en un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que no tiene lugar una pasivación posterior (B1) resulta ya una resistencia frente a decoloraciones negras mejor que en procedimientos para el pretratamiento de hojalata, que se han descrito previamente en el estado de la técnica (VB3). El ensayo comparativo VB4 prueba la necesidad de la polarización anódica también en electrolitos que contienen vidrio soluble.

Tabla 1 Series de ensayo para la polarización anódica de hojalata (capa de estaño 2,8 g/m²) y pasivación posterior

Número de ensayo	Polarización anódica			Pasivación posterior
	Electrolito (75 g/l)	Densidad de corriente /Adm ⁻²	Tiempo / segundos	
B1	Vidrio soluble de sodio 37/40	1,5	60	-
B2	Vidrio soluble de sodio 37/40	3,5	60	Ti, Zr
B3	Vidrio soluble de sodio 37/40	3,5	60	Cr(VI)
VB1	Na ₂ CO ₃	1,5	60	-
VB2	Na ₂ CO ₃	3,5	60	Ti, Zr
VB3	Na ₂ CO ₃	3,5	60	Cr(VI)

ES 2 542 619 T3

Tabla 1 Series de ensayo para la polarización anódica de hojalata (capa de estaño 2,8 g/m²) y pasivación posterior

Número de ensayo	Polarización anódica			Pasivación posterior
VB4	Vidrio soluble de sodio 37/40	-1,5	60	Ti, Zr

Ti, Zr: pasivación con Granodine 1456® (empresa Henkel) al 7 % en peso corresponde a 770 ppm de Ti y 500 ppm de Zr; revestimiento de capa de titanio: 3 mg/m² medido por medio de análisis de fluorescencia de rayos X (Axios Advanced, empresa Panalytical) corresponde adicionalmente a aproximadamente 2 mg/m² de revestimiento de capa de zirconio

Cr(VI): cromación (0,12 % en peso de CrO₃); revestimiento de capa de cromo: 3 mg/m² medido con análisis de fluorescencia de rayos X (Axios Advanced, empresa Panalytical)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la pasivación electrolítica de hojalata mediante polarización anódica en un electrolito acuoso alcalino, caracterizado por que el electrolito contiene al menos un silicato soluble en agua de la composición $M_2O \cdot nSiO_2$, siendo M un ion de metal alcalino o ion amonio cuaternario y n un número natural entre 2 y 5, y en el que la proporción de silicatos solubles en agua en el electrolito asciende a al menos el 0,5 % en peso, sin embargo a menos del 30 % en peso, respectivamente con respecto a SiO_2 .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la polarización anódica se realiza durante al menos 0,2 segundos, preferentemente durante al menos un segundo, sin embargo en total no más de 300 segundos.
3. Procedimiento de acuerdo con una o las dos de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la polarización anódica se realiza con una densidad de corriente de al menos $0,005 A/dm^2$, sin embargo no más de $6 A/dm^2$, preferentemente no más de $4 A/dm^2$.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la polarización anódica se realiza de manera galvanoestática.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de silicatos solubles en agua en el electrolito asciende a al menos el 2 % en peso, sin embargo a menos del 20 % en peso, respectivamente con respecto a SiO_2 .
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito contiene adicionalmente al menos un organosilano con al menos un sustituyente que puede hidrolizarse que se disocia durante la hidrólisis como alcohol que presenta un punto de ebullición por debajo de $100 ^\circ C$, y al menos un sustituyente que no puede hidrolizarse que presenta preferentemente al menos parcialmente funciones amino primarias.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que están contenidos aquellos organosilanos que corresponden a la fórmula estructural general (I):
- $$H_2N-[(CH_2)_mNH]_y(CH_2)_n-Si-X_3 \quad (I)$$
- seleccionándose los sustituyentes X respectivamente de manera independiente entre sí de grupos alcoxilo con no más de 4 átomos de carbono, siendo m y n respectivamente de manera independiente entre sí números enteros entre 1 y 4 e y un número entero entre 0 y 4.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito contiene adicionalmente sales de aluminio solubles en agua, que no contienen haluros, preferentemente sin embargo no más del 1 % en peso de sales de aluminio solubles en agua con respecto al electrolito.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito contiene adicionalmente ácidos dicarboxílicos orgánicos y/o sus sales con no más de 6 átomos de carbono, preferentemente ácido oxálico y/o sus sales de metal alcalino.
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que a la polarización anódica en el electrolito acuoso alcalino con o sin etapa de lavado con agua y/o de secado intermedia le sigue una pasivación posterior mediante la puesta en contacto de la hojalata con una composición acuosa ácida que contiene compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la composición acuosa ácida contiene como compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si sus fluoroácidos y/o sus sales, preferentemente los fluoroácidos y/o las sales de los fluoroácidos de los elementos Zr y/o Ti.
12. Procedimiento de acuerdo con una o las dos de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por que la composición acuosa ácida contiene adicionalmente iones fosfato.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que sobre la hojalata en el transcurso de la pasivación posterior resulta un revestimiento de capa de al menos $0,3 mg/m^2$, preferentemente al menos $1 mg/m^2$, sin embargo no más de $20 mg/m^2$, preferentemente no más de $10 mg/m^2$ con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la pasivación se realiza mediante aplicación de una película húmeda de la composición acuosa ácida sobre la superficie de hojalata, que se seca directamente tras la aplicación.
- 5
15. Uso de hojalata tratada de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de envases, preferentemente latas, para la conservación de alimentos.