

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 091**

51 Int. Cl.:

C25D 11/00 (2006.01)

C25D 11/34 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 28/04 (2006.01)

B65D 85/72 (2006.01)

C25D 11/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11801688 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2665846**

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

30 Prioridad:

18.01.2011 DE 102011002837

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

01.10.2015

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 2 547 091 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 múltiples etapas de hojalata antes de un lacado

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de dos etapas para el pretratamiento de protección frente a la corrosión de hojalata, en el que en una etapa de procedimiento se aplica ya 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 al menos una sal soluble en agua inerte y a continuación se lleva a contacto con una composición acuosa ácida que contiene compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si así como iones fosfato. 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.

15 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.

20 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 H₂S, 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.

25 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.

30 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 después de una laca de cubierta orgánica.

35 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.

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

El documento EP 2 143 822 da a conocer un procedimiento para el revestimiento previo de latas de hojalata para una buena adherencia de laca para lacas de latas aplicadas posteriormente, en el que en primer lugar se realiza una polarización catódica para la facilitación de SnO sobre la superficie de la lata y a continuación con polarización anódica se proporciona una capa de óxido que contiene fosfato, que después se somete a una pasivación a base del elemento Zr.

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.

El objetivo de la presente invención consiste en particular en tratar previamente productos de hojalata para la fabricación de envases para alimentos con pérdida por decapado de estaño lo más baja posible de modo que se garantice una excelente adherencia de lacas de cubierta orgánicas sobre la hojalata con el mismo tiempo resistencia permanente de las superficies de estaño pretratadas y lacadas frente a las decoloraciones mediante compuestos sulfídicos, debiéndose establecer para este fin de manera constructiva con respecto al estado de la técnica una pasivación lo más eficaz posible de la superficie de estaño.

Este objetivo se soluciona en un procedimiento para el tratamiento previo de hojalata antes de un lacado con una laca de cubierta orgánica, en el que en una primera etapa se realiza una polarización anódica en un electrolito acuoso que contiene al menos una sal soluble en agua inerte y a continuación en una segunda etapa se realiza una pasivación 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 así como iones fosfato.

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

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 una temperatura de 20 °C asciende a al menos 50 g/l con respecto a la respectiva sal.

Las sales solubles en agua inertes son en el sentido de la presente invención sales solubles en agua que no participan en disolución acuosa de los procesos de electrodos (hojalata, cátodo), es decir 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, que igualmente se prefieren como partes constituyentes del electrolito en el procedimiento de acuerdo con la invención, mientras que pueden usarse igualmente haluros, sin embargo son menos adecuados debido a su corrosividad con respecto a superficies metálicas. Las sales inertes están contenidas en el electrolito de la primera etapa de procedimiento preferentemente en una cantidad tal que la conductividad específica del electrolito ascienda a al menos 1 mScm.

La polarización anódica en la primera etapa del 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). 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 oxídicas 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 tanto para mantener baja la corrosión del revestimiento de estaño como para no generar capas de óxido ricas en defectos locales.

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 oxídica 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 pasivadas y pretratadas de esta manera.

5 El tipo de polarización anódica puede seleccionarse en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención libremente y puede realizarse por ejemplo de manera potencioestática, potenciodinámica, galvanostática o galvanodinámica. Se prefiere sin embargo debido a la procesabilidad más sencilla la aplicación galvanostática de una corriente. Por tanto se prefiere también una etapa de procedimiento galvanostática de acuerdo con la invención, dado que las oscilaciones en la conductividad del electrolito o las bajas modificaciones en la orientación espacial de la hojalata con respecto al cátodo no repercuten sobre la modificación electroquímica de la superficie de estaño. Si se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención en la primera etapa de manera potencioestática o potenciodinámica, entonces han de considerarse las densidades de corriente 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 la primera etapa del 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 la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención una polarización catódica. En la primera etapa de pretratamiento 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.

20 Además, el electrolito en la primera etapa del 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.

30 Para la mejora adicional del pretratamiento con respecto a la adherencia de laca y precisión de color frente a alimentos que contienen proteína puede contener el electrolito en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención adicionalmente 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 0,8 y 7. 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 0,8 y 7, 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 .

35 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.

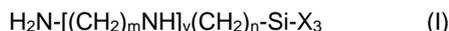
40 Los silicatos solubles en agua adecuados son en particular los denominados vidrios solubles que se preparan mediante fusión de SiO_2 con el respectivo óxido M_2O . Se prefieren aquellos vidrios solubles cuya proporción de SiO_2 se encuentra en el intervalo del 20-40 % en peso. A este respecto se prefieren especialmente aquellos vidrios solubles cuya proporción molar de $SiO_2 : M_2O$ se encuentra en el intervalo de 2 a 5, en particular 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 en la interacción con la pasivación posterior a base de compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si resulta una imprimación adherente mejorada para lacas de cubierta orgánicas. Al mismo tiempo, la hojalata polarizada de manera anódica en este electrolito y pasivada posteriormente 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 casi completamente durante un espacio de tiempo más largo.

50 La proporción de silicatos solubles en agua en el electrolito en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a al menos el 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 1 % en peso, en particular preferentemente al menos el 2 % en peso, sin embargo preferentemente a menos del 30 % en peso, de manera especialmente preferente a menos del 20 % en peso, respectivamente con respecto a la proporción de SiO_2 . Por debajo de una proporción del 0,1 % en peso con respecto a SiO_2 en el electrolito es demasiado pequeño el revestimiento de capa con respecto al elemento silicio, que durante la polarización anódica puede depositarse sobre las superficies de hojalata para ejercer un efecto positivo adicional sobre la adherencia del sistema de laca orgánico aplicado posteriormente sobre la hojalata tratada de acuerdo con la invención. 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

SiO₂ 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.

5 El valor de pH del electrolito se encuentra en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en un intervalo de 2 a 13, de manera especialmente preferente en un intervalo de 3 a 12. En electrolitos con alcalinidad superior o acidez superior se corroe la capa de estaño de la hojalata. Siempre que el electrolito contenga adicionalmente silicatos solubles en agua, el valor de pH preferente se encuentra en el intervalo de 8 a 13, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 a 12. En electrolitos con un valor de pH por
10 debajo de 8 disminuye mucho la solubilidad en agua de los silicatos en el electrolito y con más frecuencia se precipita SiO₂. Para el caso de que el electrolito en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención contenga adicionalmente al menos un silicato soluble en agua, se prefiere además que esté contenido 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
15 la adherencia a sistemas de laca orgánicos. A este respecto se prefiere la adición de tales organosilanos al 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 que 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):
20



25 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.

30 La proporción de los organosilanos en el electrolito de la primera etapa de procedimiento que contiene silicatos solubles en agua se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,01 % al 5 % en peso.

35 Para fomentar la reticulación hidrolítica de los organosilanos sobre la superficie de hojalata pueden añadirse a tales electrolitos adicionalmente 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.

La segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención sigue con o sin etapa de lavado con agua y/o de secado intermedia directamente al pretratamiento anódico de la primera etapa de procedimiento.

40 La composición acuosa ácida en la segunda etapa de la pasivación contiene preferentemente aquellos compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si, de manera especialmente preferente aquellos compuestos de los elementos Zr, Ti y/o Si, en particular aquellos compuestos de los elementos Zr y/o Ti, que se seleccionan de las respectivas sales de fluorocomplejos, los fluoroácidos y/o sales de los fluoroácidos, de manera especialmente preferente se seleccionan de los respectivos fluoroácidos y/o sales de los fluoroácidos. En una forma
45 de realización especialmente preferente, la composición acuosa ácida en la segunda etapa 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.

50 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 en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a al menos el 0,001 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 0,01 % en peso, sin embargo preferentemente a no más del 0,5 % en peso con respecto al respectivo elemento, 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.
55

Además, la composición acuosa ácida de la pasivación en la segunda etapa de procedimiento contiene iones fosfato, preferentemente con una proporción de la composición acuosa ácida 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.
60

Además, la composición acuosa ácida para la pasivación de la hojalata pretratada anódicamente en la segunda etapa de procedimiento puede contener polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua tales como por ejemplo poliacrilatos, 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 reticularse posteriormente en reacciones de condensación, o sea poliisocianatos,
65

poliepoóxidos 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 en la segunda etapa de procedimiento 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.

5 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.

10 Se prefiere además que la pasivación de la hojalata pretratada anódicamente en la segunda etapa de procedimiento se realice sin corriente exterior, es decir sin aplicación de una corriente.

15 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 de este tipo es adecuado en particular para procedimientos de acuerdo con la invención, en los que debe tratarse el material de banda de acero galvanizado. Preferentemente se aplica, por tanto, la composición acuosa ácida en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención en el denominado procedimiento *coil-coating*. Según esto se reviste continuamente banda de metal continuo. La 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.

25 Tras la aplicación de la composición acuosa ácida de acuerdo con un procedimiento de este tipo preferente de acuerdo con la invención se calienta la hojalata así revestida hasta la temperatura de secado necesaria. El calentamiento del sustrato revestido hasta la temperatura de sustrato ("*peak-metal-temperature*" = PMT) necesaria preferente de 120 a 260 °C, de manera especialmente preferente de 150 a 170 °C puede realizarse en un horno de paso continuo calentado. La composición acuosa ácida, que se aplicó en la segunda etapa de procedimiento para la pasivación, puede llevarse a la correspondiente temperatura de secado o de reticulación sin embargo también mediante radiación de infrarrojo, en particular mediante radiación de infrarrojo cercano.

35 En la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere realizar, mediante la puesta en contacto con la composición acuosa ácida, revestimientos de capa de en total al menos 0,3 mg/m², de manera especialmente preferente de al menos 2 mg/m², sin embargo en total no más de 30 mg/m², de manera especialmente preferente no más de 20 mg/m², con respecto a los respectivos elementos Zr, Ti, Hf y/o Si. Si el electrolito en la primera etapa de pretratamiento contiene adicionalmente silicato soluble en agua, entonces puede reducirse el revestimiento de capa y asciende preferentemente a al menos 0,3 mg/m², sin embargo a no más de 20 mg/m², sin que la superficie de estaño tratada de acuerdo con la invención pierda sus buenas propiedades como imprimación adherente de laca.

45 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 orgánicas 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.

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

55 Ejemplos de realización:

60 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 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.

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.

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

- 5
- 0: ninguna decoloración; brillo metálico
 - 1: decoloraciones negras aisladas; <10 % de la superficie
 - 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

10 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.

10

Tabla 2 Resultados del ensayo de sulfuro	
Número de ensayo	Ensayo de sulfuro / escala 0-5
B1	1
B2	0
VB1	3
VB2	2

15 De la tabla 2 se deduce que en la comparación directa el procedimiento de acuerdo con la invención, la polarización anódica seguida de una pasivación con una composición ácida que contiene compuestos solubles en agua de Zr y Ti así como iones fosfato, proporciona un resultado claramente mejor con respecto a la resistencia de la superficie de hojalata frente a decoloraciones negras que una serie de procedimientos conocida en el estado de la técnica que está constituida por polarización anódica y posterior cromatización (véase B1-VB1). Adicionalmente se aclara que es especialmente ventajosa la polarización anódica en electrolitos que contienen vidrio soluble y en el procedimiento de acuerdo con la invención genera superficies de hojalata que se comportan en el ensayo de sulfuro de manera completamente indiferente y muestran un brillo metálico inalterado.

20

Tabla 1 Series de ensayo para la polarización anódica de hojalata (capa de estaño 2,8 g/m ²) y pasivación posterior				
Número de ensayo	Polarización anódica			Pasivación posterior
	Electrolito (75 g/l)	Densidad de corriente /Adm ²	Tiempo / segundos	
B1	Na ₂ CO ₃	3,5	60	Ti, Zr
B2	Vidrio soluble de sodio 37/40	3,5	60	Ti, Zr
VB1	Na ₂ CO ₃	3,5	60	Cr(VI)
VB2	Vidrio soluble de sodio 37/40	3,5	60	Cr(VI)

Ti, Zr: pasivación con Granodine 1456® (empresa Henkel) al 7 % en peso corresponde a 770 ppm de Ti, 500 ppm de Zr y 3,5 g/l de PO₄; 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

- 5 1. Procedimiento para el pretratamiento de hojalata antes de un lacado con una laca de cubierta orgánica, en el que en una primera etapa se realiza una polarización anódica en un electrolito acuoso que contiene al menos una sal soluble en agua inerte y a continuación en una segunda etapa se realiza una pasivación 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 así como iones fosfato.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición acuosa ácida contiene en la segunda etapa de procedimiento 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.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de los compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si en la composición acuosa ácida de la segunda etapa de procedimiento asciende en total a al menos el 0,001 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 0,01 % en peso, sin embargo preferentemente en total a no más del 0,5 % en peso, con respecto al respectivo elemento Zr, Ti, Hf y/o Si.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa ácida en la segunda etapa de procedimiento contiene adicionalmente polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua seleccionados de poliacrilatos, poliisocianatos, poliepóxidos, polivinilaminas, polialquileniminas o derivados de polivinilfenol sustituidos con amino.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el contenido de los polímeros orgánicos en la composición acuosa ácida de la segunda etapa de procedimiento se encuentra en total en el intervalo del 0,05 % al 10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 2 % al 5 % en peso.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor de pH de la composición acuosa ácida en la segunda etapa de procedimiento se encuentra en el intervalo de 2,5 a 5,5.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que sobre la hojalata en la segunda etapa de procedimiento se aplica un revestimiento de capa de al menos 0,3 mg/m², preferentemente al menos 2 mg/m², sin embargo no más de 30 mg/m², preferentemente no más de 20 mg/m², con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa ácida en la segunda etapa se aplica como película húmeda sobre la hojalata y se seca la película húmeda inmediatamente tras la aplicación.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la polarización anódica en la primera etapa de procedimiento se realiza durante al menos 0,2 segundos, preferentemente durante al menos un segundo, sin embargo en total no más de 300 segundos.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la polarización anódica en la primera etapa de procedimiento se realiza con una densidad de corriente de al menos 0,005 A/dm², sin embargo no más de 6 A/dm², preferentemente no más de 4 A/dm².
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito contiene en la primera etapa de procedimiento 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.
- 60 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito contiene en la primera etapa de procedimiento adicionalmente al menos un silicato soluble en agua de la composición M₂O·nSiO₂, siendo M un ion de metal alcalino o ion amonio cuaternario y n un número natural entre 0,8 y 7.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el electrolito en la primera etapa de procedimiento presenta 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 °C, y al menos un sustituyente que no puede hidrolizarse que presenta preferentemente al menos parcialmente funciones amino primarias.
14. 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.