

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 909**

51 Int. Cl.:

C09D 7/12 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

C09D 5/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12813317 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2825381**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con un agente de postratamiento así como una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico**

30 Prioridad:

13.03.2012 DE 102012102082

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

03.06.2016

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH (100.0%)
Koblenzer Strasse 141
56626 Andernach, DE**

72 Inventor/es:

**BAULIG, HARALD;
SAUER, REINER;
OBERHOFFER, HELMUT y
SCHLUPP, MARTIN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 572 909 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con un agente de postratamiento así como una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de una chapa de acero o de una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con un agente de postratamiento según el preámbulo de la reivindicación 1.

10 En la fabricación de hojalata, en particular de chapa de acero estañada de manera electrolítica en instalaciones de estañado de banda, así como en la fabricación de chapa extra fina cromada de manera electrolítica (*electrolytic chromium coated steel*, ECCS) se pasiva la chapa de acero revestida metálicamente tras el proceso de revestimiento en primer lugar de manera química o de manera electroquímica y a continuación se engrasa. Mediante el engrasado debe reducirse el valor de rozamiento de la chapa de acero revestida para hacer que la chapa pueda procesarse mejor, por ejemplo para un proceso de embutición profunda o estiraje en la fabricación de latas de conservas o de bebidas. Para ello se engrasa, por ejemplo, en la fabricación de hojalata (chapa de acero estañada) en instalaciones de estañado de banda, la banda de chapa estañada y pasivada tras un proceso de limpieza y secado, de manera electrostática con sebacato de dioctilo (DOS), citrato de acetiltributilo (ATBC) o estearato de butilo (BSO). Las sustancias usadas para el engrasado de la chapa de acero revestida deben garantizar a este respecto también una buena adherencia de laca, ya que la chapa de acero revestida se laca por regla general para la mejora de su estabilidad frente a la corrosión y su estabilidad contra ácidos. Por motivos de protección del medio ambiente se usan ahora para el lacado de la chapa de acero dotada de un revestimiento metálico de manera creciente lacas libres de disolventes o con contenido reducido en disolventes. Estas lacas exigen a la calidad de la superficie de la banda de acero revestida requerimientos más altos en cuanto a la capacidad de humectación de la laca y la adherencia de la laca.

25 Por tanto, un objetivo de la invención consiste en mostrar un procedimiento para el tratamiento de chapas o bandas de acero revestidas con un revestimiento metálico, con el que puedan obtenerse una humectación de la laca y adherencia de la laca mejoradas y al mismo tiempo un valor de rozamiento lo más bajo posible de la superficie revestida para garantizar una buena procesabilidad de la chapa o de la banda de acero revestidas.

30 Por el documento GB 845 097 se conoce el uso de agentes de postratamiento que contienen polialquilenglicol para la lubricación de superficies de hojalata, para evitar una corrosión de la superficie estañada. Para ello se aplica sobre la superficie una emulsión acuosa de un polímero que contiene un polialquilenglicol.

35 Por el documento WO 03/089551 A2 se conoce un procedimiento para la aplicación de una composición de lubricante sobre superficies, en particular superficies de metal, conteniendo la composición de lubricante un copolímero de injerto con una estructura poliónica y una cadena lateral no activa así como un medio acuoso. En una forma de realización preferente es la cadena lateral no activa una cadena de polietilenglicol, a la que puede estar unida adicionalmente aún biotina. La biotina es en sí no fluorescente.

40 En el tratamiento de chapas de acero revestidas con metal, tal como por ejemplo hojalata, con un agente de postratamiento líquido es ventajoso que pueda ajustarse el espesor de capa del agente de postratamiento aplicado sobre la superficie de la chapa de acero revestida hasta valores deseados y convenientes para poder ajustar de manera dirigida las propiedades de la superficie de chapa tratada influidas por el agente de postratamiento. Otro objetivo de la invención consiste, por tanto, en mostrar un procedimiento para el tratamiento de una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con un agente de postratamiento líquido, en el que durante la aplicación de una capa del agente de postratamiento sobre la superficie revestida con metal pueda detectarse y debido a ello pueda ajustarse también de manera dirigida el espesor de capa aplicado del agente de postratamiento.

45 50 Los objetivos mencionados se consiguen de acuerdo con la invención mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1 así como mediante una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con las características de la reivindicación 14. Las formas de realización preferentes del procedimiento están indicadas en las reivindicaciones 2-13.

55 En el procedimiento de acuerdo con la invención se trata una chapa o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con un agente de postratamiento, en el que el agente de postratamiento contiene al menos un polialquilenglicol y se aplica como solución líquida sobre la superficie del revestimiento metálico. El agente de postratamiento contiene además del polialquilenglicol al menos un antioxidante fluorescente. Mediante el antioxidante fluorescente se eleva por un lado la estabilidad (frente al envejecimiento) del polialquilenglicol contenido en el agente de postratamiento, de manera que se mejora la estabilidad frente a la corrosión de la chapa tratada de acuerdo con la invención. Por otro lado, el uso del antioxidante fluorescente permite la detección del espesor de capa de la capa del agente de postratamiento aplicada sobre la superficie del revestimiento metálico durante la aplicación. Debido a ello es posible ajustar el espesor de capa aplicado del agente de postratamiento hasta un valor deseado y conveniente para poder ajustar y optimizar las propiedades de superficie que resultan de esto al respectivo caso de aplicación. Debido al antioxidante fluorescente contenido en el agente de postratamiento es posible detectar durante el procedimiento de postratamiento el espesor de capa aplicado del agente de

postratamiento por medio de un procedimiento de espectroscopía de fluorescencia, en particular por medio de una espectroscopía de fluorescencia inducida por láser (LIF).

5 Preferentemente se trata en el caso del antioxidante de un hidrocarburo fluorescente, en particular de fenoles sustituidos con grupos de impedimento estérico. Como antioxidantes especialmente preferentes han resultado las sustancias del grupo del ácido ascórbico, en particular ácido L-(+)-ascórbico, o sales de ácido ascórbico. Igualmente pueden usarse butilhidroxitolueno (BHT) o butilhidroxianisol (BHA) como antioxidantes en el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 De manera conveniente, el agente de postratamiento está presente como solución acuosa y se aplica por medio de un procedimiento de pulverización o de un procedimiento de inmersión sobre la superficie de la chapa o la banda de acero revestidas con metal. Tras la aplicación de la solución líquida del agente de postratamiento sobre la superficie de la chapa o la banda de acero dotadas del revestimiento metálico se comprime el agente de postratamiento de manera conveniente por medio de rodillos de compresión y a continuación se seca. Han resultado especialmente
15 adecuadas a este respecto capas de revestimiento del agente de postratamiento con una capa seca en el intervalo de 1 a 10 mg/m² y preferentemente en el intervalo de 2 a 6 mg/m². En comparación con los agentes de engrasado usados hasta ahora para hojalata y ECCS (DOS, ATBC o BSO) presentan las superficies tratadas de acuerdo con la invención del revestimiento metálico una tensión superficial esencialmente más alta y con ello una mejor capacidad de humectación de la laca. La tensión superficial de hojalata engrasada de manera convencional se encuentra por
20 ejemplo en el intervalo de 32 a 35 mN/m, mientras que las superficies tratadas de acuerdo con la invención del revestimiento metálico presentan una tensión superficial superior a 40 mN/m y en particular una tensión superficial en el intervalo de 50 mN/m a 60 mN/m. El coeficiente de rozamiento del revestimiento metálico tratado de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente por debajo de 0,3 y en particular a $\mu = 0,10$ a 0,25.

25 El polialquilenglicol contenido en el agente de postratamiento presenta preferentemente una masa molar entre 2000 g/mol y 20000 g/mol y preferentemente entre 4000 g/mol y 10000 g/mol. Ha resultado especialmente adecuado el uso de polietilenglicol (PEG). Sin embargo pueden usarse igualmente otros polialquilenglicoles tales como por ejemplo polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Así ha resultado especialmente adecuado por ejemplo el polietilenglicol que presenta una masa molar de 6000 g/mol y puede obtenerse bajo la marca comercial "Lipoxol®
30 6000" con respecto a la capacidad de humectación de la laca y al valor de rozamiento de la superficie tratada.

El polialquilenglicol contenido en una solución acuosa del agente de postratamiento presenta preferentemente concentraciones de 0,1 g/l a 400 g/l y preferentemente entre 1,0 g/l y 200 g/l en la solución acuosa. La concentración del antioxidante en la solución acuosa se encuentra de manera conveniente entre 0,001 g/l y 4,0 g/l. La viscosidad de la solución acuosa del agente de postratamiento se encuentra a 20 °C preferentemente en el intervalo de 0,5 a 60
35 mm²/s² y el índice de refracción se encuentra preferentemente entre 1,30 y 1,40. La densidad de la solución acuosa del agente de postratamiento se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,9 a 1,1 g/cm³.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de un ejemplo de realización. El ejemplo de
40 realización se refiere a este respecto al postratamiento de una chapa de acero estañada (hojalata). Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención no está limitado a este caso de aplicación, éste puede usarse de manera correspondiente en todas las chapas de acero dotadas de un revestimiento metálico. En particular pueden tratarse también chapas de acero cromadas (chapas ECCS) o chapas de acero galvanizadas de manera correspondiente de acuerdo con la invención.

45 Una hojalata convencional con una capa de estaño en el intervalo de 1,0 g/m² a 6 g/m² se pulverizó con una solución acuosa de un agente de postratamiento, habiéndose aplicado por pulverización la solución acuosa del agente de postratamiento a ser posible de manera uniforme a través de boquillas pulverizadoras sobre la superficie de hojalata. A continuación se comprimió el agente de postratamiento aplicado por pulverización por medio de rodillos de
50 compresión y se secó en un horno. Tras el secado pudo detectarse un revestimiento de capa seca del agente de postratamiento en el intervalo de 2-6 mg/m².

Para la preparación de una solución acuosa del agente de postratamiento usado se preparó en primer lugar una solución acuosa de un polietilenglicol (PEG) con una masa molar de 6000 g/mol en una concentración entre 0,1 g/l y
55 400 g/l y se mezcló con ácido ascórbico (vitamina C) en una concentración entre 0,001 g/l y 4,0 g/l. Esta solución acuosa se aplicó entonces en un procedimiento de pulverización de manera uniforme sobre la superficie de la hojalata.

60 Durante la aplicación del agente de postratamiento sobre la superficie de la hojalata se detectó el espesor de capa del agente de postratamiento aplicado por medio de un procedimiento de espectroscopía de fluorescencia. Para ello se usó en particular un procedimiento de espectroscopía de fluorescencia inducida por láser. A este respecto se dirige, durante la aplicación del agente de postratamiento, un haz de láser sobre la superficie de hojalata. La radiación láser se absorbe por la capa aplicada del agente de postratamiento. Debido a las propiedades fluorescentes del agente de postratamiento, que contiene un antioxidante fluorescente (por ejemplo ácido ascórbico), se excita la capa del agente de postratamiento mediante la radiación láser irradiada para dar la emisión de luz
65 (fluorescencia).

5 Ha resultado como procedimiento especialmente adecuado para la detección del espesor de capa del agente de
postratamiento aplicado la espectroscopía de fluorescencia inducida por láser, en la que se realiza una medición de
integración temporal del comportamiento de reducción de las señales de fluorescencia con longitudes de onda
seleccionadas de manera adecuada de la radiación láser irradiada. A este respecto, tras cada excitación con un
10 pulso de láser individual durante una duración predeterminada, de por ejemplo 1 ns, se detecta el comportamiento
de reducción de la radiación de fluorescencia emitida por la capa de agente de postratamiento en intervalos de
medición posicionados de manera adecuada, con integración temporal como valores de intensidad I1 y I2. La
relación de estos valores de intensidad I2 /I1 depende a este respecto de la cantidad de la sustancia fluorescente (y
15 con ello de la concentración y del espesor de capa). Esto permite, con separación de señales de fondo
perturbadoras, la detección eficaz de un valor que es proporcional a la concentración del antioxidante fluorescente y
al espesor de capa del agente de postratamiento aplicado. Con concentración predeterminada del antioxidante
fluorescente en la solución acuosa del agente de postratamiento puede concluirse de esta manera sobre el espesor
de capa del agente de postratamiento aplicado.

20 La excitación óptica de la capa del agente de postratamiento puede realizarse a este respecto, por ejemplo, con un
láser de microchip que, con una frecuencia de repetición en el intervalo de 10 kHz, emite pulsos de láser individuales
con una longitud de onda de emisión de por ejemplo 266 nm y 355 nm y una potencia de pulso de normalmente 250
μW. La radiación de fluorescencia emitida por la capa del agente de postratamiento se acopla en una fibra óptica y
se conduce a un detector que está acoplado a una unidad de evaluación. El detector comprende un fotomultiplicador
que registra la señales de fluorescencia de manera selectiva con respecto a la longitud de onda por medio de filtros
25 ópticos. Los pulsos de detector se evalúan con integración temporal y se convierten por medio de medidas de
calibración en las magnitudes de medición que van a detectarse (en este caso el espesor de capa de la capa de
agente de postratamiento).

30 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse y detectarse espesores de capa del agente de
postratamiento en una capa seca de 1-10 mg/m². Las superficies de hojalata tratadas de esta manera han mostrado
tensiones superficiales superiores a 40 mN/m y en particular en el intervalo de 50 a 60 mN/m. Las tensiones
superficiales de este tipo son especialmente adecuadas para el lacado de la superficie de hojalata con lacas libres
de disolventes o con contenido en disolventes reducido y la humectación de la laca se mejora de manera
determinante.

35 Las partes constituyentes propuestas para el agente de postratamiento de acuerdo con la invención se caracterizan
todas por su idoneidad para alimentos. Esto es importante en particular para el uso posterior de las chapas tratadas
de acuerdo con la invención para la fabricación de envases para alimentos, tales como por ejemplo latas de
conservas o de bebidas.

40 Las superficies de hojalata tratadas de acuerdo con la invención se caracterizan además por una buena
procesabilidad por ejemplo en la fabricación de latas de conservas y de bebidas. Debido a ello pueden reducirse
notablemente también los tiempos de mecanización, por ejemplo en rodillos de enderezado por tracción y flexión de
instalaciones de división o instalaciones de lacado. De manera sorprendente se ha mostrado además que las
superficies de hojalata tratadas de acuerdo con la invención presentan en comparación con las superficies tratadas
de manera convencional una superficie más brillante y de mejor brillo. Esto puede justificarse mediante una acción
45 repelente al polvo de la capa de agente de postratamiento aplicada sobre la superficie de hojalata.

50 Dado que el agente de postratamiento está presente como solución líquida, puede aplicarse el agente de
postratamiento de manera más sencilla y en particular de manera más favorable y más rápida sobre la hojalata. Esto
es ventajoso en comparación con los agentes de postratamiento convencionales tales como DOS o ATBC, que
deben aplicarse por medio de cabinas de lubricación electrostáticas caras y de mucho mantenimiento. Por el
contrario, la invención permite una aplicación sencilla y económica del agente de postratamiento líquido por medio
de un procedimiento de inmersión o un procedimiento de pulverización, que puede integrarse sin más en el ciclo de
producción de instalaciones de revestimiento de banda electrolíticas. Debido a ello es posible también la aplicación
del agente de postratamiento líquido sobre una banda de acero que se mueve con una velocidad de marcha de
55 banda alta de hasta 750 m/min por una instalación de revestimiento de banda.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de una chapa de acero o una banda de acero dotadas de un revestimiento metálico con un agente de postratamiento, que contiene al menos un polialquilenglicol y se aplica como solución líquida sobre la superficie del revestimiento metálico, **caracterizado por que** el agente de postratamiento contiene además de polialquilenglicol un antioxidante fluorescente.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del antioxidante se trata de un hidrocarburo fluorescente, en particular fenoles sustituidos con grupos de impedimento estérico.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** en el caso del antioxidante se trata de un ácido ascórbico, en particular ácido L-(+)-ascórbico o una sal de ácido ascórbico.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en el caso del antioxidante se trata de butilhidroxitolueno (BHT) o butilhidroxianisol (BHA).
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente de postratamiento está presente como solución acuosa, encontrándose la concentración del polialquilenglicol en la solución acuosa entre 0,1 g/l y 400 g/l y preferentemente entre 1,0 g/l y 200 g/l.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa molar del polialquilenglicol se encuentra entre 2.000 g/mol y 20.000 g/mol y preferentemente entre 4.000 g/mol y 10.000 g/mol.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en el caso del polialquilenglicol se trata de un polietilenglicol (PEG) que presenta preferentemente una masa molar de 6.000 g/mol.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente de postratamiento está presente como solución acuosa, encontrándose la concentración del antioxidante en la solución acuosa entre 0,001 g/l y 4,0 g/l.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución líquida del agente de postratamiento tras la aplicación sobre la superficie de la chapa o de la banda de acero dotadas del revestimiento metálico se comprime por medio de rodillos de compresión y a continuación se seca.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** tras el secado está presente sobre la superficie del revestimiento metálico una capa del agente de postratamiento con una capa seca en el intervalo de 1 a 10 mg/m² y preferentemente en el intervalo de 2 a 6 mg/m².
- 45 11. Procedimiento según las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** la tensión superficial de la superficie tratada del revestimiento metálico es mayor de 40 mN/m y en particular se encuentra en el intervalo de 50 mN/m y 60 mN/m.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** durante la aplicación del agente de postratamiento sobre la superficie del revestimiento metálico se detecta el espesor de capa aplicado del agente de postratamiento.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el espesor de capa aplicado del agente de postratamiento se detecta por medio de un procedimiento de espectroscopía de fluorescencia, en particular de la espectroscopía de fluorescencia inducida por láser (LIF).
14. Chapa de acero o banda de acero dotadas de un revestimiento metálico, en particular hojalata, que presenta sobre la superficie del revestimiento metálico, en particular del revestimiento con estaño, una capa delgada de un agente de postratamiento, conteniendo el agente de postratamiento al menos un polialquilenglicol, **caracterizada por que** el agente de postratamiento contiene además del polialquilenglicol un antioxidante fluorescente.