

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 340**

51 Int. Cl.:

C25D 11/34 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2012** **E 12813895 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2802688**

54 Título: **Procedimiento para la pasivación de hojalata**

30 Prioridad:

12.01.2012 DE 102012000414

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

07.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SAUER, REINER;
MARMANN, ANDREA;
OBERHOFFER, HELMUT y
KASDORF, TATJANA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 573 340 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 la pasivación de hojalata

5 La invención se refiere a un procedimiento para la pasivación de la superficie de bandas de acero estañadas, que se mueven con una velocidad de banda por una instalación de revestimiento, mediante oxidación anódica y postratamiento de la banda de acero estañada con un agente de postratamiento libre de cromo. La invención se refiere además al uso de agentes con metales de transición unidos de manera compleja o de aditivos orgánicos, que se usan normalmente para la dispersión o para la mejora de la humectación, como agentes de postratamiento libres de cromo en la fabricación de bandas de acero estañadas. Es objeto de la invención además una banda o chapa de

10 acero estañada con una capa de soporte constituida por una chapa fina o extra fina de acero y una capa de estaño depositada sobre la misma y una capa de superficie de un agente de postratamiento libre de cromo.

15 La hojalata es un material económica y ecológicamente ventajoso que puede usarse de manera múltiple, que se usa sobre todo en la industria del envasado. La hojalata es una chapa de acero laminada en frío con un espesor de hasta 0,5 milímetros, que está revestida con una capa delgada de estaño para proteger la chapa de acero frente a la corrosión. La capa de estaño se aplica por ejemplo de manera electrolítica sobre la chapa.

20 En la fabricación de chapa de acero estañada, en particular en instalaciones de estañado de banda que trabajan de manera electrolítica, se pasiva la chapa de acero revestida de manera química o de manera electroquímica y a continuación se engrasa para hacer que la chapa de acero estañada sea resistente a la oxidación y para reducir el valor de rozamiento, para que pueda procesarse mejor la chapa de acero estañada en el procesamiento posterior, por ejemplo en la fabricación de envases de hojalata para alimentos. La pasivación se realiza habitualmente usando soluciones que contienen Cr^{6+} . El uso de agentes que contienen cromo en el tratamiento de productos metálicos es

25 nocivo para el medio ambiente y debe por tanto regularse legalmente en particular en productos metálicos que están previstos para la industria alimentaria.

Estado de la técnica

30 En el estado de la técnica se han propuesto por este motivo soluciones de pasivación libres de Cr^{6+} . Por ejemplo, el documento DE4205819A divulga una composición libre de agua para la generación de capas protectoras frente a la corrosión sobre superficies metálicas a base de compuestos de silano y compuestos de titanio o zirconio tetravalente.

35 El documento EP1002143A divulga un procedimiento para la pasivación alcalina de superficies de acero galvanizadas y galvanizadas con aleación así como de aluminio y sus aleaciones en instalaciones de banda. Mediante esta pasivación con una solución acuosa se produce una capa protectora frente a la corrosión que puede servir como capa base para un lacado posterior.

40 Estas publicaciones se refieren en la mayor parte en particular a la pasivación de superficies que contienen aluminio y zinc de chapa fina galvanizada al fuego y otras piezas de acero galvanizadas al fuego para su uso en la industria del automóvil. Por el contrario aún no se conoce un procedimiento que pueda usarse en la práctica para la pasivación libre de cromo de hojalata, que proporcione resultados satisfactorios.

45 El documento EP1270764A divulga una hojalata tratada en superficie, que comprende una capa de aleación sobre una superficie de una chapa de acero, una capa de estaño, que se ha aplicado sobre la capa de aleación de modo que la capa de aleación se encuentre libre en una zona de superficie del 3,0 % o más y sobre ésta una película que comprende P y Si con un peso de revestimiento de 0,5 a 100 mg/m^2 o 250 mg/m^2 , aplicada sobre la capa de aleación que se encuentra libre y la capa de estaño.

50 Se describen agentes de postratamiento libres de cromo para hojalatas en el documento US 2009/0155621 A1 y las publicaciones citadas en el mismo.

55 El documento EP1767665A describe un procedimiento para la pasivación de una hojalata, en el que una solución acuosa de una sustancia tensioactiva se pulveriza sobre una banda de acero que se mueve con una velocidad de banda entre 200 y 600 m/min y revestida con estaño. Como sustancias tensioactivas adecuadas se mencionan entre otras polimetilsiloxanos con cadenas laterales de poliéter y poliéteres ácidos.

Inconvenientes del estado de la técnica

60 Con el uso de la chapa de acero revestida para la fabricación de recipientes para alimentos (latas de conservas) se plantean, con respecto a los requerimientos de los materiales mencionados que están previstos para su uso en la industria del automóvil, otros requerimientos de la resistencia a la oxidación y con ello de la pasivación de la superficie metálica revestida. En particular debe impedir la pasivación en este caso un incremento demasiado fuerte de la capa de óxido de estaño durante el almacenamiento de la chapa de acero revestida o del recipiente para alimentos fabricado a partir de la misma hasta el lacado y además hasta el consumo de la conserva. Además debe

65

impedir la pasivación decoloraciones de la superficie metálica revestida. Tales decoloraciones se producen por ejemplo durante la esterilización de latas de conservas con materiales de relleno que contienen azufre, ya que el azufre reacciona con el estaño de la superficie de chapa de acero revestida, cuando ésta no está suficientemente pasivada. Mediante la decoloración mate (jaspeado) o coloración de oro de la superficie del envase puede despertar la impresión por parte del consumidor de que el material de relleno está putrefacto. Mediante la reacción con azufre pueden producirse también alteraciones en la adherencia de la laca, que pueden evitarse mediante una pasivación de la chapa de acero revestida. La pasivación debe garantizar además la estabilidad de los recipientes metálicos lacados tras el llenado con alimentos frente a ácidos contenidos en los alimentos, tales como por ejemplo aniones de ácido mercapto-aminocarboxílico, por ejemplo de cisteína y metionina. Los aniones de ácido de este tipo pueden originar en el material de relleno en caso de una pasivación no suficiente una delaminación de la laca interna del recipiente.

En la fabricación convencional de hojalata en instalaciones de estañado de banda se funde la chapa fina o extra fina laminada en frío tras el estañado en primer lugar mediante calentamiento hasta temperaturas por encima del punto de fusión de estaño y a continuación se enfría bruscamente en un baño de agua. Después se realiza la pasivación, tratándose la chapa de acero estañada con una solución de cromato y finalmente lavándose con agua completamente desalinizada y secándose térmicamente. A continuación se realiza un engrasado electrostático con sebacato de dioctilo (DOS) o citrato de acetiltributilo (ATBC). El cromato adsorbido sobre la superficie de hojalata se reduce mediante reacción con los grupos $=\text{Sn}=\text{O}$ y $=\text{Sn}-\text{OH}$ de la superficie de estaño para dar Cr^{3+} y durante la pasivación electroquímica catódica además en parte para dar metal cromo. El Cr^{3+} precipita como hidróxido de Cr^{3+} . La capa de pasivación ya no contiene iones Cr^{6+} tras el lavado y el secado de la superficie de hojalata.

Objetivo de la invención

Partiendo de esto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la pasivación libre de cromo de bandas de acero revestidas con un revestimiento de estaño, que se mueven con una velocidad de banda por una instalación de revestimiento, con el que se posibilite una pasivación eficaz de la superficie de banda de acero también con altas velocidades de banda. Además debe conseguirse al mismo tiempo una adherencia de laca mejorada y una estabilidad frente a ácidos en alimentos, en particular frente a aminoácidos que contienen azufre.

Solución para el objetivo de la invención

Se consiguen estos objetivos con un procedimiento con las características de la reivindicación 1 así como con una chapa o banda de acero estañada con las características de la reivindicación 15. Las formas de realización preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes.

En el procedimiento de acuerdo con la invención está prevista tras el fundido y el enfriamiento brusco de la banda de acero estañada y antes del tratamiento con un agente de postratamiento libre de cromo la realización de una oxidación anódica de la superficie de estaño. La invención parte del conocimiento de que la pasivación de la superficie estañada de la banda de acero mediante postratamiento con un agente de postratamiento libre de cromo solo no es suficiente para proteger la superficie de manera completa y permanente contra la corrosión y contra decoloraciones (jaspeado). En particular se ha mostrado que agentes de postratamiento libres de cromo protegen la superficie de banda de acero estañada no completamente contra una reacción con azufre. Se determinó ahora de manera sorprendente que la estabilidad de la superficie de banda de acero estañada frente a la corrosión y la reacción con azufre puede elevarse considerablemente cuando, antes del postratamiento con un agente de postratamiento libre de cromo, se realiza en primer lugar una inertización de la superficie de banda de acero estañada mediante una oxidación anódica. Mediante la oxidación anódica se genera una capa de óxido con un espesor de capa en el intervalo de nm sobre la superficie de banda de acero estañada. En el caso de la capa de óxido se trata esencialmente de una capa de óxido de estaño tetravalente (SnO_2), que es esencialmente más inerte en comparación con el óxido de estaño divalente (SnO). Si ahora se aplica de acuerdo con la invención sobre esta capa de óxido una capa de superficie delgada de un agente de postratamiento libre de cromo, se protege la superficie de la banda de acero estañada completamente y de manera eficaz frente a la corrosión y frente a una reacción con azufre.

A continuación se describe en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención por medio de un ejemplo de realización:

Etapas 1

En la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza un estañado electroquímico de una banda de acero laminada en frío (chapa fina o extra fina) en una instalación de estañado de banda. La banda de acero se mueve a este respecto con una velocidad de banda, que se encuentra habitualmente en el intervalo de 200 m/min a 750 m/min, a través de un baño de electrólisis y se reviste electrolíticamente con estaño. A continuación se calienta la banda de acero de manera conductiva o inductiva (o también de manera conductiva e inductiva) hasta temperaturas por encima del punto de fusión del estaño (232 °C) para fundir el revestimiento de estaño. Después se enfría bruscamente la banda de acero movida en un baño de agua. Con esta superficie fresca llega la banda de

acero estañada a la segunda etapa del procedimiento, o sea a la oxidación anódica de la superficie de estaño.

Etapas 2

5 En la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza una oxidación anódica en solución de soda, es decir en solución de carbonato de sodio. La banda de acero estañada se mueve a este respecto posteriormente con la velocidad de banda y se polariza como ánodo conectado en el baño de electrolito de soda. Como electrolito sirve una solución de soda acuosa. La concentración de carbonato de sodio en la solución de soda asciende preferentemente a del 1 % en peso al 10 % en peso, preferentemente del 2 % en peso al 8 % en peso, preferentemente del 3 % en peso al 7 % en peso, sobre todo del 4 % en peso al 6 % en peso, en particular por ejemplo del 5 % en peso.

15 El dispositivo para la oxidación anódica electrolítica comprende convenientemente un baño de inmersión de electrólisis con un tanque vertical. En la proximidad de la base está dispuesto dentro del tanque vertical un rodillo de desviación, por medio del cual se desvía la banda de acero estañada. El tanque vertical está lleno con el electrolito. Entre la banda de acero estañada y el contraelectrodo (por ejemplo un cátodo de acero) en el tanque vertical se aplica un potencial. La cantidad de carga Q se encuentra a este respecto convenientemente entre 0,2 C y 2 C, preferentemente entre 0,2 C y 0,6 C a una densidad de corriente de 1-3 A/dm².

20 El tiempo de anodización corresponde al tiempo de permanencia de la banda de acero estañada en el baño de oxidación electroquímico (baño de electrolito). Éste está predeterminado por la longitud del baño de electrolito o su nivel de llenado así como la longitud de ánodos y la velocidad de banda y se encuentra con las velocidades de banda típicas convenientemente en el intervalo de 0,1 s a 1 s, en particular entre 0,1 s y 0,7 s, preferentemente en el intervalo de 0,15 s a 0,5 s y de manera ideal en 0,2 s. Por medio del nivel de llenado puede ajustarse el tiempo de anodización, dependiendo de la velocidad de banda, hasta los valores adecuados de acuerdo con la invención.

La distancia entre la banda de acero y el contraelectrodo en el baño de electrolito se ajusta de manera condicionada por la instalación. Ésta se encuentra por ejemplo en el intervalo de 3 a 15 cm, preferentemente en el intervalo de 5 a 10 cm y en particular en 10 cm.

30 La temperatura del baño de oxidación electroquímico se encuentra preferentemente en el intervalo de 30 a 60 °C, preferentemente en el intervalo de 35 a 50 °C y en particular en 45 °C.

35 La densidad de corriente se ajusta en el intervalo de 1,0 a 3 A/dm², preferentemente de 1,3 a 2,8 A/dm², más preferentemente de 2 a 2,6 A/dm², en particular en 2,4 A/dm². La cantidad de carga total oscila a este respecto en el intervalo entre 0,2 C y 0,6 C y asciende preferentemente por ejemplo a 0,48 C. Las correspondientes densidades de carga (con respecto a la superficie de la banda tratada) se encuentran en el intervalo de 0,2 C/dm² a 0,6 C/dm².

Etapas 3

40 En la tercera etapa del procedimiento se realiza un lavado básico de la banda de acero estañada y oxidada con agua destilada o completamente desalinizada y un secado posterior, que puede realizarse por ejemplo con aire caliente. Para ello son adecuadas sin embargo también otras medidas de secado, tal como el secado con disolventes absorbentes de agua y a continuación secado con un ventilador de aire frío o caliente, prefiriéndose también para ello el uso de aire caliente, el secado con instalaciones de secado sin convección de aire tal como cuerpos de radiación IR, calentamiento inductivo o calentamiento por resistencia, o el secado sólo con un ventilador de aire frío o caliente, preferentemente un ventilador de aire caliente.

Etapas 4

50 En la cuarta etapa del procedimiento se realiza un revestimiento de la superficie de banda de acero estañada y oxidada con un agente de postratamiento.

55 Sobre la banda de acero movida con la velocidad de banda se aplica mediante pulverización para ello una solución del agente de postratamiento, preferentemente una solución con agua o un disolvente orgánico o una preparación lista para su uso del agente de postratamiento. Han resultado convenientes soluciones acuosas a del 1,5 % al 10 % del agente de postratamiento. Preferentemente se comprime la solución del agente de postratamiento después por medio de rodillos de compresión y se seca. Tras la compresión y el secado permanece únicamente aún una película delgada del agente de postratamiento sobre la superficie de la banda metálica revestida, ascendiendo la capa de esta película delgada por regla general entre 2 y 30 mg/m².

65 El agente de postratamiento se aplica por pulverización por ejemplo por medio de tubos que están dispuestos a distancia con respecto a la superficie de banda de acero revestida y transversalmente a la dirección de marcha de la banda y presentan orificios o boquillas, a través de los cuales el agente de postratamiento llega a la superficie de banda de acero revestida. Preferentemente, en cada lado de la banda de acero está dispuesto al menos un tubo con orificios de este tipo para rociar o para pulverizar ambos lados de la banda metálica con el agente de postratamiento.

Preferentemente se ajusta la distancia de los tubos a la banda de acero estañada y oxidada de manera anódica y se selecciona la posición de los orificios o boquillas con respecto a la dirección de movimiento de la banda de acero de modo que el agente de tratamiento líquido que sale choque perpendicularmente contra la superficie de banda de acero o al menos dentro de intervalo de ángulo de $\pm 45^\circ$, preferentemente dentro de intervalo de ángulo de $\pm 15^\circ$ con respecto a la normal (perpendicular) contra la superficie de la banda de acero.

Como alternativa a la aplicación por pulverización del agente de postratamiento sobre la superficie de la banda de acero estañada es posible también una aplicación en un procedimiento de inmersión.

Para la compresión del agente de tratamiento aplicado por pulverización están dispuestos en dirección de marcha de la banda detrás de los tubos convenientemente dos pares de rodillos de compresión. La distancia del primer par de rodillos de compresión a los tubos en dirección de marcha de la banda asciende aproximadamente a entre 20 y 100 cm. Tras la compresión permanecen sólo algunas capas moleculares de la solución de postratamiento sobre la superficie de banda de acero estañada, de manera probable únicamente una capa de solución tan sólo monomolecular.

La solución separada por compresión por los rodillos de compresión se recoge en un tanque de reserva, de donde se alimenta la solución de postratamiento en exceso por medio de una bomba eventualmente a un procesamiento y a un nuevo uso.

Como agente de postratamiento pueden usarse los agentes definidos más abajo. De manera representativa para esto se describe la aplicación de un agente de postratamiento que contiene Ti/Zr. Como agente de postratamiento que contiene Ti/Zr se usa por ejemplo la sustancia que puede obtenerse por Henkel KGaA con la marca comercial Granodine® 1456. Ésta se usa como solución con una capa seca en el intervalo de 0,5 a 2 mg de Ti/m², preferentemente de 0,8 a 1,5 mg de Ti/m², en particular en 1 mg de Ti/m², sobre la superficie de banda de acero estañada y oxidada.

Etapas 5

Como quinta etapa se realiza de nuevo una etapa de secado, encontrándose la temperatura de secado (temperatura de la banda) en el intervalo de 30 °C a 95 °C y preferentemente entre 35 °C y 60 °C. El tiempo de secado está adaptado a la velocidad de banda. Pueden usarse a este respecto los dispositivos de secado mencionados en la etapa 3.

Mediante el procedimiento descrito se consigue una chapa de acero estañada con una estructura de capa, que se compone tal como sigue: en la parte más baja se encuentra como soporte una chapa de acero laminada en frío, en particular una chapa fina o extra fina con un espesor de 0,5 mm a 3 mm (chapa fina) o inferior a 0,5 mm (chapa extra fina). Sobre la chapa de acero le sigue como siguiente capa la capa de estaño depositada por ejemplo de manera electrolítica. La capa de estaño asciende por regla general a de 0,1 a 11,2 g/m², sin embargo puede ascender en casos particulares también a menos de 0,1 g/m² o a más de 11,2 g/m². Eventuales capas de aleaciones de material de soporte y estaño se dejan de lado en el presente documento como capas intermedias separadas. Sobre la capa de estaño le sigue entonces la capa de óxido generada mediante la oxidación anódica con un espesor de algunos nm, que está compuesta esencialmente de óxido de estaño tetravalente. Aproximadamente oscila el espesor de la capa de óxido de estaño en el intervalo de 2 a 10 nm. Sobre la capa de óxido le sigue como capa de superficie la capa de agente de postratamiento que se ha depositado mediante el postratamiento y el secado posterior sobre la capa de óxido delgada. La capa del agente de postratamiento asciende en el estado seco (capa seca) convenientemente a entre 2 y 30 mg/m².

La chapa fabricada y tratada posteriormente de acuerdo con la invención se divide o bien en forma de paneles de chapa o se enrolla sobre rollos (bobina). El procesador final, por ejemplo el fabricante de latas de conservas dotará la chapa por regla general entonces de una capa de laca, por ejemplo de una laca para latas de conservas o una laca de resina epoxidica. Mediante embutición profunda se procesa la chapa lacada entonces para obtener piezas moldeadas, por ejemplo para obtener latas de conservas. La estructura de capas que resulta mediante el tratamiento de acuerdo con la invención contribuye a este respecto, en comparación con materiales de hojalata conocidos, a una adherencia de laca mejorada y a un desconchado reducido de la laca, por ejemplo debido a la presencia de aminoácidos que contienen grupos mercapto.

Las sustancias adecuadas para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención para el postratamiento de la superficie de hojalata oxidada de manera anódica deben tener propiedades tales que puedan adherirse sobre la superficie de estaño y permitan al mismo tiempo la humectación de la capa de laca que va a aplicarse en el lacado posterior de la superficie de estaño. La unión entre el grupo funcional de la superficie de estaño oxidada de manera anódica y los grupos funcionales de la superficie de laca con sus moléculas de adhesivo debe ser tras el secado de la película de laca tan fuerte que ésta no se destruya en el ensayo de cisteína (esterilización de la hojalata lacada durante 90 min a 121 °C en una solución de 3,65 g/l de KH₂PO₄ con 7,22 g/l de Na₂HPO₄ * 2H₂O y 1g/l de cisteína). Además, las sustancias usadas para el postratamiento debían usarse libres de cromo y sin adición de disolventes orgánicos, o debían ser solubles en agua destilada, dado que el uso de solubilizadores produce concentraciones

demasiado altas de los disolventes en el aire de escape y con ello se harían necesarias instalaciones de purificación costosas para la eliminación de los disolventes.

Han demostrado ser sustancias especialmente adecuadas como agentes de postratamiento, por ejemplo, aquellas sustancias que se usan en la práctica preferentemente como aditivos para la mejor dispersión de pigmentos en lacas o para la mejora de la humectación y/o de la adherencia de lacas sobre superficies metálicas. Tales agentes se seleccionan de copolímeros de acrilatos, polimetilsiloxanos con cadenas laterales de poliéter, poliéteres ácidos y polímeros con grupos heterocíclicos. Sin embargo pueden usarse ventajosamente también aquellas sustancias que se usan como agentes protectores frente a la corrosión para chapas, por ejemplo en la industria automovilística, por ejemplo agentes de bonderización o agentes de parquerización. Tales sustancias se seleccionan de composiciones ácidas, acuosas, líquidas, que contienen aniones de fluoruro metálico complejos con cationes divalentes a tetravalentes y sustancias poliméricas.

Han resultado especialmente adecuada como agentes de postratamiento para el procedimiento de acuerdo con la invención, además de copolímeros de acrilatos, las siguientes sustancias:

a) un polisiloxano modificado de manera orgánica con un índice de refracción de 1,456 a 1,466 según la norma 53491 y una densidad a 20 °C de 1,09-1,13 g/cm³ según la norma 51757, [puede obtenerse en el comercio con la denominación "EFKA 3580"],

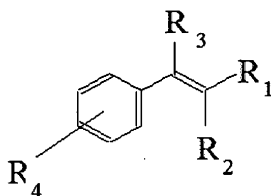
b1) un polímero con una composición química de un poliéter ácido con una densidad de 1,20-1,30 g/cm³ según la norma 51757 y un índice de acidez de 270-310 mg de KOH/g según la norma 53402, [EFKA 8512],

b2) un poliacrilato modificado con restos de fluorocarbono, neutralizado con dimetiletanolamina, presentando una solución acuosa con del 59 % al 61 % en peso de principios activos a 20 °C una densidad de 1,04 a 1,06 g/cm³ según la norma 51757, un índice de refracción de 1,420 a 1,440 según la norma 53491 y un índice de acidez de 50 -70 mg de KOH/g según la norma 53402, [EFKA 3570],

b3) un poliacrilato modificado que presenta con una proporción del 38-42 % en peso de sustancia activa en agua una densidad de 1,02 a 1,06 g/cm³ según la norma 51757 y un índice de amino de 22 a 28 mg de KOH/g según la norma 16945, [EFKA 4560],

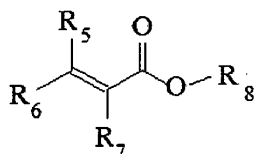
c) un polímero que contiene:

i) del 0-80 % en mol de uno o varios monómeros de fórmula



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser iguales o distintos y representan H o alquilo,

ii) del 0-70 % en mol de uno o varios monómeros de fórmula



en la que R₅, R₆ y R₇ pueden ser iguales o distintos y representan H o alquilo y R₈ representa alquilo o alquilo sustituido, y el grupo alquilo R₈ puede estar interrumpido por grupos -O-,

iii) del 5-50 % en mol de uno o varios monómeros, que contienen un grupo heterocíclico con al menos un átomo de nitrógeno de anillo básico, o en el que o en los que se encuentra un grupo heterocíclico de este tipo tras una polimerización,

iv) del 0-10 % en mol de uno o varios monómeros, que contienen uno o varios grupos que son reactivos para la reticulación o el acoplamiento y

v) del 0-20 % en mol de uno o varios monómeros que no se encuentran en los grupos i) - iv) citados anteriormente, ascendiendo la cantidad de los monómeros del grupo i) junto con monómeros que contienen un grupo acrilato a al menos el 20 % en mol, así como sales orgánicas de los mismos o

d) una composición ácida, acuosa, líquida que además de agua y eventualmente disolventes contiene los siguientes componentes:

(A) aniones de fluorometalato con titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y/o boro como átomo central; así como eventualmente átomos de hidrógeno que pueden ionizarse y/o eventualmente uno o varios átomos de

oxígeno;

(B) uno o varios cationes divalentes a tetravalentes, en particular divalentes y/o tetravalentes de cobalto, magnesio, manganeso, cinc, níquel, estaño, cobre, zirconio, hierro y/o estroncio;

(C) oxianiones inorgánicos que contienen fósforo y/o aniones de fosfonato y

5 (D) uno o varios polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua y/o resinas formadoras de polímero.

Preferentemente, la sustancia d) es una composición ácida, acuosa, líquida que además de agua contiene los siguientes componentes:

10 (A) aniones de fluorometalato, que en cada caso están constituidos por: (i) al menos cuatro átomos de flúor y (ii) al menos 1 átomo de un elemento metálico que se selecciona del grupo que está constituido por titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y boro; así como eventualmente (iii) átomos de hidrógeno que pueden ionizarse y/o eventualmente (iv) uno o varios átomos de oxígeno;

15 (B) una cantidad de uno o varios cationes divalentes a tetravalentes, en particular divalentes y/o tetravalentes de cobalto, magnesio, manganeso, cinc, níquel, estaño, cobre, zirconio, hierro y/o estroncio, de modo que la proporción del número total de catión (de cationes) con respecto al número de aniones en el componente (A) ascienda a al menos 1:5, no siendo sin embargo superior a 3:1;

(C) oxianiones inorgánicos que contienen fósforo y/o aniones fosfonato y

20 (D) uno o varios polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua y/o resinas formadoras de polímero, siendo la cantidad de estos componentes de modo que la proporción del contenido en sólido del polímero orgánico y resina formadora de polímero en la composición con respecto al contenido en sólido del componente (A) se encuentre en el intervalo de 1:2 a 3:1.

25 En particular, la sustancia d) es una composición ácida, acuosa, líquida que está esencialmente libre de cromo sextavalente y/o ferricianuro, para el tratamiento de superficies metálicas que contengan no más del 1,0 % y preferentemente no más del 0,0002 % tanto del cromo sextavalente como del ferricianuro y por lo demás, además de agua, contengan los siguientes componentes:

30 (A) al menos 0,010 M/kg de aniones de fluorometalato, estando constituidos estos aniones en cada caso por: (i) al menos cuatro átomos de flúor y (ii) al menos 1 átomo de un elemento metálico que se selecciona del grupo que está constituido por titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y boro; así como eventualmente (iii) átomos de hidrógeno que pueden ionizarse y/o eventualmente (iv) uno o varios átomos de oxígeno;

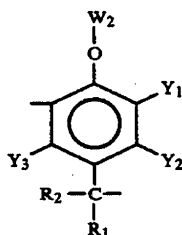
35 (B) una cantidad de uno o varios cationes divalentes a tetravalentes, en particular divalentes y/o tetravalentes de cobalto, magnesio, manganeso, cinc, níquel, estaño, cobre, zirconio, hierro y/o estroncio, de modo que la proporción del número total de catión (de cationes) con respecto al número de aniones en el componente (A) ascienda a al menos 1:5, no siendo sin embargo superior a 3:1;

(C) al menos 0,015 MP/kg y preferentemente al menos 0,030 MP/kg de oxianiones inorgánicos que contienen fósforo y/o aniones fosfonato y

40 (D) al menos el 0,10 % y preferentemente al menos el 0,20 % de un polímero orgánico soluble en agua y/o dispersable en agua (o varios polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua) y/o de una resina formadora de polímero (de resinas formadoras de polímero), siendo la cantidad de estos componentes de modo que la proporción del contenido en sólido del polímero orgánico (de los polímeros orgánicos) y de la resina formadora de polímero (de las resinas formadoras de polímero) en la composición con respecto al contenido en sólido del componente (A) se encuentre en el intervalo de 1:2 a 3:1.

Preferentemente comprende el componente d) dihidrogenohexafluorotitanato(2-) y polímeros orgánicos. De manera especialmente preferente, el componente es Granodine 1456.

50 El polímero (D) puede ser un compuesto polimérico que comprende un material copolimérico, presentando al menos una parte del copolímero la estructura

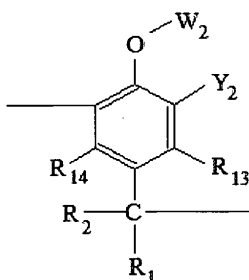


55 que se define de manera exacta en la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes de la solicitud de patente europea con el número de publicación EP0319017 A2.

Un polímero de este tipo puede prepararse por ejemplo tal como sigue:

un matraz de plástico se llena con 400 ml de Propasol P (un disolvente de propanol propoxilado, que puede obtenerse de Union Carbide Corp., Danbury, Conn.) y 160 g de resina M (un polivinilfenol, que puede obtenerse de Maruzen Oil PM=5000). Se añade una suspensión de 263,3 g de N-metilglucamina en 400 de agua desionizada y se calienta la mezcla hasta 60-65 °C con agitación. Después se añaden 100,2 ml de formaldehído al 37 % durante de una hora a hora y media. La mezcla se calienta entonces hasta 90 °C y se mantiene durante 6 horas. Tras el enfriamiento se diluye la mezcla con agua desionizada hasta obtener el 9,6 % en peso de sólidos. El valor de pH de la solución acabada asciende a 9,1 y la solución comprende un derivado de N-metilglucamina.

Son adecuados también los derivados de polifenol de acuerdo con la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes de la solicitud de patente europea con el número de publicación EP 0 319 016 A2:



Un polímero de este tipo puede prepararse por ejemplo tal como sigue:

se disuelven lentamente 80 g de una resina de fórmula anterior con un peso molecular promedio de aproximadamente 2400, en la que R_1 , R_{13} , R_{14} y W_2 son H, R_2 es $-CH_3$ y Y_2 es un resto alquilamino o un resto alquilamonio (con respecto a la fórmula I indicada en el documento EP 0 319 016 A2 y sus definiciones), en 160 ml de Propasol P (un disolvente de propanol propoxilado, obtenido de Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut) en un matraz de plástico de 1 litro usando una mezcladora de alta velocidad. El matraz de plástico está equipado con un agitador de palas, un refrigerador de reflujo y un lavado con nitrógeno. A la solución de resina se añaden entonces 53,5 g de 2-(metilamino)etanol y 160 ml de agua desionizada. Se empieza a calentar cuidadosamente hasta 60 °C. Cuando se hayan alcanzado 60 °C se empieza con la adición de 50 ml de formaldehído al 37 % en agua y esta adición se continúa durante un intervalo de tiempo de 1 h. Se añaden otros 25 ml de Propasol P y se mantiene la mezcla de reacción durante 1,5 h hasta 60 °C. La temperatura se eleva hasta 80 °C y allí se mantiene durante 1,75 h. Se deja enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añaden 21,8 g de H_3PO_4 al 75 % y después 960 ml de agua desionizada. Eventualmente se forma un óxido de amina, que no requiere ninguna etapa adicional de neutralización, mediante adición de 0,75 mol de H_2O_2 al 30 % (85 g) a la mezcla de reacción. Se deja agitar la mezcla de reacción durante la noche y se diluye entonces con 960 ml de agua desionizada. El resultado de esta etapa que va a realizarse opcionalmente es una resina de óxido de amina soluble en agua que no requiere neutralización para la estabilidad frente al agua.

Los agentes de postratamiento adecuados con metales de transición unidos de manera compleja son por ejemplo productos de la serie Granodine®, que representan una solución acuosa con metales de transición unidos de manera compleja (Ti, Mn, Zr) y eventualmente un silano. Han resultado especialmente adecuados los agente de postratamiento que contienen titanio y/o que contienen zirconio, tal como por ejemplo los productos de la serie Granodine® (fabricante: Henkel) o Gardobond® (fabricante: Chemetall), en particular los productos "Granodine® 1456" y "Gardobond® X 4707". Estos productos que contienen titanio y que contienen zirconio se dosifican convenientemente como agente de postratamiento para el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que tras la compresión y el secado esté presente una capa de titanio (capa seca) de 0,5 mg/m² a 2 mg/m² y en particular de aproximadamente 1,0 mg/m² sobre la superficie de la hojalata tratada. Para ello se usan normalmente soluciones acuosas al 1,5 - 10 % de estos agentes de postratamiento, encontrándose la proporción de titanio en la solución acuosa preferentemente entre 0,2 y 1,2 g/l y de manera especialmente preferente entre 0,2 y 0,5 g/l.

Los componentes (a) a (c) se produjeron por la empresa EFKA Chemicals o EFKA Additives y se suministran actualmente por BASF SE. Los productos se describen detalladamente en las publicaciones US5688858A, EP0311157 A1 (página 12, línea 45 a página 13, línea 36, así como los ejemplos), US5399294A, EP0438836 A1 (columna 10, línea 42 a 57, así como los ejemplos), US5882393A, WO97/26984 A1 (página 20, línea 4 a 20, así como los ejemplos), US2004063828A, WO02/057004 A1 (página 11, líneas 1 a 6, así como los ejemplos), US2004236007A, WO03/033603A1 (página 20, líneas 1 a 23, así como los ejemplos), US2009234062A, WO2004/045755 A2 (página 21, líneas 2 a 13, así como los ejemplos), US2007293692A así como WO2005/085261 A1 (página 14, líneas 1 a 25 así como los ejemplos), en particular en las reivindicaciones independientes allí mencionadas.

Se prefieren los productos mencionados a continuación de la empresa BASF SE: EFKA 3570, EFKA 3580, EFKA 4560 así como EFKA 8512. Se prefiere especialmente EFKA 4560.

- 5 Para el agente de postratamiento han resultado especialmente adecuados agentes que contienen acrilato con grupos N-heterocíclicos, por ejemplo EFKA 4560. Éstos corresponden a los componentes (c) anteriormente definidos.

Pueden prepararse por ejemplo tal como sigue.

- 10 En un matraz de reacción adecuado para polimerizaciones con refrigerador de reflujo se disuelven en 9,86 g de xileno y 4,93 g de acetato de metoxipropilo 2,84 g de viniltolueno, 4,55 g de metacrilato de isobutilo, 7,36 g de acrilato etilhexilo, 5,20 g de metacrilato de hidroxietilo, 1,80 g de monometacrilato de polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 400 y 0,44 g de peróxido de di-terc-butilo. La polimerización se realizó en el punto de ebullición de la mezcla con agitación e introducción mediante agitación de un gas inerte. Al final de la
15 la polimerización se disolvieron 9,79 g de isoforondiisocianato en 16,58 g de acetato de isobutilo y 16,58 g de acetato de metoxipropilo y los demás grupos NCO libres se hicieron reaccionar con 3,60 g de monometacrilato de polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 400 y 4,51 g de 1-(3-aminopropil)imidazol.

- 20 El contenido en sólido se ajustó entonces con acetato de butilo hasta el 40 % en peso.

De manera similar como anteriormente se polimerizaron 3,54 g de viniltolueno, 5,69 g de metacrilato de isobornilo, 9,20 g de metacrilato de 2-etilhexilo, 7,15 g de metacrilato de hidroxietilo y 1,28 g de peróxido de di-terc-butilo, disueltos en 11,94 g de xileno y 5,97 g de acetato de metoxipropilo.

- 25 A continuación se añadieron 12,23 g de isoforondiisocianato, disueltos en 20,36 g acetato de butilo y 20,36 g de acetato de metoxipropilo. Los demás grupos NCO libres se hicieron reaccionar entonces con 4,50 g de monometacrilato de polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 400 y 3,78 g de 3-amino-1,2,4-triazol en 11,34 g de N-metilpirrolidona.

- 30 El contenido en sólido se ajustó entonces con acetato de butilo hasta el 40 % en peso.

- Estas sustancias se aplican por pulverización de acuerdo con el procedimiento de la invención descrito anteriormente sin diluir o como solución acuosa sobre la banda de acero estañada y eventualmente a continuación se comprimen y se secan. Como cantidad de aplicación para, por ejemplo, la sustancia EFKA 4560 son adecuadas
35 capas secas en el intervalo de 2 a 15 mg/m² y preferentemente entre 2 y 10 mg/m².

- Con el o los agentes de postratamiento puede reducirse mucho el crecimiento (adicional) de óxido de estaño sobre la superficie de banda metálica revestida durante su almacenamiento hasta su lacado. Al mismo tiempo tiene lugar una mejora de la adherencia de laca con el tratamiento de acuerdo con la invención de la superficie de banda de
40 acero estañada, oxidada de manera anódica con estos agentes de postratamiento. Las superficies de hojalata tratadas de acuerdo con la invención han demostrado que pueden lacarse muy bien.

- Como resultado del tratamiento de acuerdo con la invención de hojalata con una oxidación anódica y la aplicación del agente de postratamiento libre de cromo se ha mostrado que la sustancias que contienen azufre, que existen en
45 alimentos, que proceden por ejemplo de los aminoácidos cisteína o metionina, ya no pueden llegar a las superficies de estaño por medio de difusión a través de la capa de laca aplicada posteriormente y la pasivación de acuerdo con la invención y originar allí jaspeados de aspecto desagradable (coloraciones de amarillo o coloraciones de marrón), que pueden atribuirse esencialmente a una formación de sulfuro de estaño y que en el caso extremo podrían conducir a un empeoramiento de la adherencia de laca sobre la hojalata o incluso a un desprendimiento de la capa de laca.

- Las muestras de hojalata tratadas de acuerdo con la invención presentan en parte un rozamiento de deslizamiento claramente reducido en comparación con la hojalata no tratada, pudiéndose determinar en caso de sustancias individuales incluso valores de rozamiento de deslizamiento más bajos que en caso del tratamiento convencional de
55 hojalata con DOS.

- A partir de una visión global de los resultados de ensayos comparativos puede deducirse que con el procedimiento de acuerdo con la invención para la pasivación de la superficie de hojalata mediante oxidación anódica y revestimiento con los agentes de postratamiento usados de acuerdo con la invención se obtienen los mejores
60 resultados en cuanto a la estabilidad frente a la oxidación y frente al jaspeado (acción de bloqueo contra sulfuro) y en cuanto al rozamiento de deslizamiento. Los resultados son comparables a este respecto con la calidad de la pasivación conocida por el estado de la técnica de hojalata con agentes de postratamiento que contienen cromo.

- Las sustancias "EFKA 3580", "EFKA 4560", "EFKA 8512" y "EFKA 3570" dan muy buenos resultados como agentes
65 de postratamiento con respecto a las propiedades de bajos valores de rozamiento de deslizamiento, estabilidad frente a la oxidación (bajo crecimiento de óxido de estaño) y estabilidad frente al jaspeado (acción de bloqueo contra

- 5 sulfuro). Como agente de postratamiento preferente ha resultado con respecto a esto "EFKA 4560". Con respecto a la estabilidad frente al jaspeado y la adherencia de laca muestran resultados muy ventajosos los agentes de postratamiento que contiene titanio de la serie de productos Granodine® (en particular "Granodine® 1456") y Gardobond® (en particular Gardobond® X 4707). Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados sin embargo también otros agentes de postratamiento libres de cromo conocidos ya parcialmente por el estado de técnica. El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse a este respecto tanto con hojalata con capa de estaño fundida como con hojalata en la que la capa de estaño no se ha fundido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la pasivación de la superficie de banda de acero estañada, que se mueve con una velocidad de banda de al menos 200 m/min a través de una instalación de revestimiento, en el que tras el estañado de la banda de acero se oxida en primer lugar la superficie de manera anódica para formar una capa de óxido, que está compuesta esencialmente de óxido de estaño tetravalente (SnO_2) y a continuación se aplica sobre la capa de óxido una solución líquida de un agente de postratamiento libre de cromo, en donde el agente de postratamiento se selecciona de copolímeros de acrilatos, polimetilsiloxanos con cadenas laterales de poliéter, poliéteres ácidos, polímeros con grupos heterocíclicos y composiciones ácidas, acuosas, líquidas, que contienen aniones de fluoruro metálico complejos con cationes divalentes a tetravalentes y sustancias poliméricas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oxidación anódica se realiza con un electrolito básico y con una densidad de corriente de 1,0 A/dm² a 3 A/dm² por medio de conducción de la banda de acero estañada a través de un baño de electrólisis.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el electrolito básico se selecciona de hidróxido y de carbonato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, de fosfato de metal alcalino básico y de sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo orgánica básica.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el electrolito contiene carbonato de sodio.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el baño de electrólisis está ajustado de modo que se consigue una carga de al menos 0,2 C.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente de postratamiento contiene titanio y/o zirconio.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que tras la oxidación anódica se aplica una solución acuosa del agente de postratamiento o una solución lista para su uso del agente de postratamiento por medio de conducción a través de un baño que contiene el agente de postratamiento.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente de postratamiento se aplica por pulverización a través de al menos un tubo que está dispuesto a distancia con respecto a la superficie de banda metálica revestida y presenta al menos un orificio o una boquilla, por los que se pulveriza el agente de postratamiento sobre la o cada superficie revestida de la banda de acero.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución del agente de postratamiento se aplica en los dos lados de la banda de acero.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado por que** el agente de postratamiento se aplica por pulverización en forma de chorros de líquido sobre la(s) superficie(s) de banda de acero estañada(s), chocando los chorros de líquido contra la superficie en un intervalo de ángulo de entre +45° y -45° con respecto a la normal.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución del agente de postratamiento tras la aplicación sobre la superficie estañada y oxidada de la banda de acero se comprime por medio de rodillos de compresión y se seca la banda de acero estañada tras la compresión del agente de postratamiento.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** tras la compresión del agente de postratamiento y el secado, sobre la superficie de la banda de acero estañada está presente una película delgada del agente de postratamiento con una capa de entre 2 mg/m² y 30 mg/m².
13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el agente de postratamiento contiene titanio y **por que** tras la compresión del agente de postratamiento que contiene titanio y tras el secado, sobre la superficie de la banda de acero estañada está presente una película delgada del agente de postratamiento con una capa de titanio de entre 0,5 mg/m² y 2 mg/m².
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la oxidación anódica de la superficie estañada de la banda de acero se realiza dentro de un tiempo de anodización de 0,1 a 1,0 segundos y preferentemente dentro de un tiempo de anodización de entre 0,2 y 0,7 segundos.
15. Banda o chapa de acero estañada con una capa de soporte constituida por una chapa fina o extra fina de acero, una capa de estaño depositada sobre la misma y una capa de superficie de un agente de postratamiento libre de cromo, **caracterizada por que** entre la capa de estaño y la capa de superficie del agente de postratamiento está formada una capa de óxido, que está compuesta esencialmente de óxido de estaño tetravalente (SnO_2) y **por que** el

agente de postratamiento se selecciona de copolímeros de acrilatos, polimetilsiloxanos con cadenas laterales de poliéter, poliéteres ácidos, polímeros con grupos heterocíclicos y composiciones ácidas, acuosas, líquidas, que contienen aniones de fluoruro metálico complejos con cationes divalentes a tetravalentes y sustancias poliméricas.