

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 375**

51 Int. Cl.:

**C23C 28/00** (2006.01)  
**C23C 22/58** (2006.01)  
**C25D 5/26** (2006.01)  
**C25D 9/08** (2006.01)  
**C25D 11/36** (2006.01)  
**C25D 5/12** (2006.01)  
**C25D 5/48** (2006.01)  
**C25D 5/50** (2006.01)  
**C25D 7/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2008 PCT/JP2008/057123**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2008 WO08123632**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2008 E 08740221 (0)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2143822**

54 Título: **Lámina de acero enchapado para latas y procedimiento para la producción de la misma**

30 Prioridad:

**04.04.2007 JP 2007098409**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2017**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)**  
**6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**DATE, HIROMITSU**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 605 375 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**

Lámina de acero enchapado para latas y procedimiento para la producción de la misma

**Campo de la técnica**

5 La presente invención se refiere a una lámina de acero enchapado para latas, que se utiliza para una lata de bebidas, una lata de conservas y similares, y es excelente en adherencia secundaria de una película orgánica y en resistencia a la corrosión, y un procedimiento para la producción de la misma.

**Antecedentes de la técnica**

10 La lámina de acero con tratamiento superficial utilizada convencionalmente como un material para latas es predominantemente una lámina de acero estañada como la hojalata, LTS y TNS, una lámina de acero niquelada (TFS-NT), o una lámina de acero cromada electrolíticamente (TFS-CT). Por lo general, a la superficie enchapada de una lámina de acero de este tipo se aplica un tratamiento de transformación química y, de este modo, se garantiza la adherencia de una película de laca o de resina.

15 El tratamiento de transformación química de las chapas de acero con tratamiento superficial actualmente comercializadas para latas es en la mayoría de los casos un tratamiento de inmersión o tratamiento de electrolisis catódica que utiliza una solución acuosa que comprende principalmente bicromato o ácido crómico. A modo de excepción, se conoce un tratamiento de electrolisis catódica y anódica de hojalata en una solución acuosa de fosfato descrita en las publicaciones (Kokai) de patentes no examinadas japonesas n.º 52-68832 y 52-75626, pero la aplicación de la misma se limita a una lata de leche en polvo utilizada con su superficie interior que permanece sin revestimiento. La principal razón por la que este tratamiento de electrolisis catódica y anódica no se aplica a una lata de bebidas o a una lata de conservas excepto para una lata de leche en polvo se debe a que la adherencia de una laca o de una película orgánica tal como una película de resina es insuficiente.

20 Por otra parte, una película de óxido de cromo(III) obtenida por un tratamiento de inmersión o tratamiento de electrolisis catódica que utiliza una solución acuosa que comprende principalmente bicromato o ácido crómico tiene un gran efecto de mejorar la adherencia de una película orgánica, y aunque se están estudiando varios tratamientos como alternativa a este tratamiento de transformación química, estos no se han puesto en práctica en la actualidad. Por ejemplo, la publicación (Kokai) de patente no examinada japonesa n.º 59-47396 describe una hojalata electrolítica para latas DI, en la que se forma una película basada en ácido fosfórico mediante un tratamiento de inmersión, y la publicación (Kokai) de patente no examinada japonesa n.º 52-92837 describe un procedimiento de llevar a cabo un tratamiento anódico en una solución de ácido fítico o fitato.

30 En los últimos años, se han descrito muchas de las técnicas que aplican una película a una capa de estañado utilizando un agente de acoplamiento de silano. Por ejemplo, la publicación (Kokai) de patente no examinada japonesa n.º 2002-285354 describe una lámina de acero y una lata, donde se proporciona una capa de revestimiento de agente de acoplamiento de silano sobre una capa de Sn o capa de aleación Fe-Sn de una lámina de acero estañado, y la publicación (Kokai) de patente japonesa n.º 2001-316851 describe una lámina de acero estañado donde, sobre una capa estañada, se forma como una capa inferior una película de transformación química que contiene P y Sn y como una capa superior se forma una capa de acoplamiento de silano. Además, técnicas similares a la publicación (Kokai) de patente no examinada japonesa n.º 2001-316851 se describen en las publicaciones (Kokai) de patentes no examinadas japonesas n.º 2002-275643, 2002-206191, 2002-275657, 2002-339081, 2003-3281, 2003-175564, 2003-183853, 2003-239084, 2003-253466 y 2004-68063.

40 El documento JP 2003-082497 describe una lámina de acero estañado, uno de cuyos lados o ambos lados se proporcionan con una capa estañada en la que como capa inferior los poros se sellan mediante fosfato de hierro, y como capa superior de la misma se proporciona una película con base de ácido fosfórico que contiene iones magnesio.

**Descripción de la invención**

45 Sin embargo, las películas de transformación química descritas en estas publicaciones de patentes están lejos de proporcionar los comportamientos necesarios durante su uso como lámina de acero enchapado para latas, tales como la adherencia secundaria de una película orgánica y resistencia a la corrosión.

50 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es resolver los problemas anteriormente descritos en técnicas convencionales y proporcionar una lámina de acero enchapado excelente en la adherencia secundaria de una película orgánica y en resistencia a la corrosión, y un procedimiento de producción de la misma.

Los autores de la presente invención han hecho intensos estudios sobre esos problemas y han formulado una estructura de capas que permite que una lámina de acero estañado obtenga excelente adherencia secundaria de una película orgánica y un procedimiento para realizar la estructura de capas y, como consecuencia, se ha logrado la presente invención.

Es decir, la esencia de la presente invención reside en:

- 5 (1) una lámina de acero enchapado para latas, que es una lámina de acero enchapado que tiene una capa de aleación de estaño y una capa de estaño metálico por orden desde el borde de la lámina de acero, en donde una capa de transformación química que comprende óxido de estaño en una cantidad de 0,3 a 5,0 mC/cm<sup>2</sup> en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción y fosfato de estaño en una cantidad de 0,5 a 5,0 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a P se proporciona sobre la capa de estaño metálico y óxido de circonio(IV) en una cantidad de 0,2 a 5 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Zr se proporciona sobre la capa de transformación química,
- 10 (2) la lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 1, en donde la capa de aleación de estaño comprende una o dos capas seleccionadas de una capa de aleación Fe-Sn y una capa de aleación Fe-Ni-Sn en una cantidad de 2 a 100 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Ni,
- 15 (3) un procedimiento para producir una lámina de acero enchapado para latas, que comprende someter una lámina de acero después de desengrasado electrolítico y decapado a un estañado electrolítico y a un tratamiento de fusión en caliente de estaño, aplicando un tratamiento de electrolisis catódica y después a un tratamiento de electrolisis anódica de 0,2 a 5 A/dm<sup>2</sup> durante 0,1 a 2 segundos en una solución acuosa de fosfato, y aplicando además un tratamiento de inmersión o de electrolisis catódica en una solución ácida acuosa de ácido sulfúrico o en una solución ácida acuosa de ácido nítrico a un pH de 1,5 a 4 que contiene de 0,05 a 5 g/l de circonio(IV),
- 20 (4) el procedimiento para producir una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 3, en donde la solución acuosa de fosfato es una solución acuosa a un pH de 1,5 a 3 y a una temperatura del líquido de 30 a 50 °C que contiene un catión o dos o más cationes seleccionados de ion sodio, ion potasio, ion calcio e ion magnesio,
- 25 (5) el procedimiento para producir una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 3 o 4, en donde el enchapado electrolítico de aleación de Fe-Ni o el niquelado electrolítico en una cantidad de 2 a 100 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Ni se aplica antes del estañado electrolítico, y
- 30 (6) una lata producida utilizando la lámina de acero enchapado descrita anteriormente para latas.

Según la presente invención, se puede proporcionar una lámina de acero enchapado para latas con excelente adherencia secundaria de una película orgánica y una resistencia a la corrosión notablemente alta, y un procedimiento de producción de la misma.

#### Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 es una vista en sección transversal de la lámina de acero enchapado para latas de la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se describe en detalle a continuación.

40 La lámina de acero para uso en la presente invención no está particularmente limitada. Una lámina de acero que tiene un sistema componente empleado convencionalmente para una lámina de acero para latas, como acero pasivado con aluminio y acero bajo en carbono, se pueden utilizar sin ningún problema. En cuanto al espesor o a la designación del temple de la lámina de acero, se puede seleccionar un grado adecuado para la finalidad prevista.

45 En lo que se refiere a la estructura principal de la presente invención, la lámina de acero enchapado para latas con excelente adherencia secundaria de una película orgánica es una lámina de acero enchapado que tiene una capa de aleación de estaño y una capa de estaño metálico por orden desde el borde de la lámina de acero, en donde una capa de transformación química que comprende óxido de estaño en una cantidad de 0,3 a 5,0 mC/cm<sup>2</sup> en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción y fosfato de estaño en una cantidad de 0,5 a 5,0 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a P se proporciona sobre la capa de estaño metálico y óxido de circonio(IV) en una cantidad de 0,2 a 5 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Zr se proporciona sobre la capa de transformación química.

50 La cantidad de aleación de estaño o la cantidad de estaño metálico se puede seleccionar para dar una cobertura adecuada según la finalidad prevista y no está limitada en la presente invención, pero en general, la cobertura de aleación de estaño es de 0,1 a 1,6 g/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Sn, y la cobertura de estaño metálico es de 0,2 a 5 g/m<sup>2</sup>.

55 En una lámina de acero estañado pasada a través de una etapa de fusión en caliente de estaño (tratamiento con reflujo) después del estañado, se produce inevitablemente una capa de aleación de estaño de una cobertura de 0,1 g/m<sup>2</sup>. Si la cobertura excede de 1,6 g/m<sup>2</sup>, se producen fácilmente finas grietas en la fase de trabajo, tal como en flexión y en curvado, y pueden funcionar como un punto de origen de la corrosión y, por lo tanto, una cobertura de este tipo, en general, no se utiliza.

Si la cobertura de estaño metálico es menor que 0,2 g/m<sup>2</sup>, con frecuencia se produce un sobrecalentamiento local en

la soldadura de costura de alambre para producir un barril de lata y debido a las muchas salpicaduras de metal fundido denominadas polvo, apenas puede obtenerse un intervalo de corriente suficientemente amplio adecuado para la soldadura, al tiempo que, incluso si la cobertura de estaño metálico excede de  $5 \text{ g/m}^2$ , sólo se obtiene un aumento en el brillo del aspecto pero no se acreditan ventajas a la vista del comportamiento en uso como una lata que tiene una película orgánica y, por lo tanto, esta cobertura no se usa habitualmente por razones económicas o para que no se desperdicien recursos limitados.

La capa de aleación de estaño como la capa subyacente de la capa de estaño metálico puede comprender una capa o dos o más capas seleccionadas de una capa de aleación Fe-Sn y una capa de aleación de Fe-Ni o una capa de aleación Fe-Ni-Sn en una cantidad de 2 a  $100 \text{ mg/m}^2$  en lo que respecta a Ni. En particular, una capa de aleación que contiene Ni funciona como una capa de barrera en el momento del reflujo de estaño en la capa al respecto y suprime con ventaja el exceso del procedimiento de la aleación de Fe-Sn. Si la cantidad de la capa de aleación de Fe-Ni es menor que  $2 \text{ mg/m}^2$  en lo que respecta a Ni, el efecto como barrera para la reacción de la aleación de Fe-Sn no se reconoce, mientras que si es superior a  $100 \text{ mg/m}^2$ , la aleación Ni-Sn tiende a acelerarse en lugar de que mejore el comportamiento como barrera para la aleación Fe-Sn y esto no es lo que se prefiere.

La capa subyacente de la capa que comprende óxido de circonio(IV), que se proporciona sobre la capa de estaño metálico, es una capa que comprende óxido de estaño y fosfato de estaño. La capa de transformación química sobre la capa de estaño metálico puede confirmarse que se trata de una capa que permite la presencia al mismo tiempo de óxido de estaño y de fosfato de estaño por perfilado de profundidad por XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X). La capa que comprende óxido de estaño y fosfato de estaño es una capa intermedia de adherencia de óxido de circonio(IV) a la lámina de acero estañado. En particular, el fosfato de estaño tiene una excelente fuerza de unión con el óxido de circonio(IV) y se considera que desempeñan la función de unir la capa de estañado al fosfato de estaño. A menos que las cantidades de óxido de estaño y fosfato de estaño en la capa que comprende óxido de estaño y fosfato de estaño, y la cantidad de óxido de circonio(IV) en la misma estén en los intervalos de la presente invención, la adherencia de una película orgánica puede que no mejore lo suficiente.

La cantidad de óxido de estaño en la capa que comprende óxido de estaño y fosfato de estaño debe ser 0,3 a  $5,0 \text{ mC/cm}^2$  en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción. La electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido de estaño se puede determinar a partir de una curva de potencial-tiempo obtenida sometiendo a electrolisis catódica una lámina de acero estañada a una corriente constante de  $0,05 \text{ mA/cm}^2$  en una solución acuosa de  $0,001 \text{ mol/l}$  de ácido hidrobromico de la que se ha retirado el oxígeno disuelto por medio de burbujeo de gas nitrógeno. En ambos casos, cuando la electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido de estaño es menor que  $0,3 \text{ mC/cm}^2$  y excede de  $5,0 \text{ mC/cm}^2$ , la adherencia secundaria de una película orgánica disminuye. Desde la perspectiva de garantizar la adherencia secundaria de una película orgánica, la cantidad de óxido de estaño es más preferiblemente de 1,5 a  $5,0 \text{ mC/cm}^2$ , aún más preferiblemente de 2,6 a  $5,0 \text{ mC/cm}^2$ . Dentro de este intervalo, se puede obtener una delgada lámina de acero estañada excelente en resistencia a la corrosión después de pintar y en resistencia a la corrosión después de la laminación.

La cantidad de fosfato de estaño en la capa de la transformación química que comprende óxido de estaño y fosfato de estaño debe ser de 0,5 a  $5,0 \text{ mg/m}^2$  en lo que respecta a P. Incluso si la cantidad en lo que respecta a P es menor que  $0,5 \text{ mg/m}^2$ , puede garantizarse la adherencia primaria de una película orgánica, pero no se puede garantizar la adherencia secundaria, mientras que si la cantidad de fosfato de estaño excede de  $5,0 \text{ mg/m}^2$  en lo que respecta a P, el fallo de cohesión se produce fácilmente y no pueden garantizarse ni la adherencia primaria ni la adherencia secundaria de una película orgánica. La cantidad de fosfato de estaño es más preferiblemente de 1,4 a  $4,8 \text{ mg/m}^2$ .

La superficie más externa de la lámina de acero con tratamiento superficial de la presente invención es una capa que contiene óxido de circonio(IV). El óxido de circonio(IV) comunica un efecto de mejora de la adherencia de una película orgánica pero en el supuesto de que las cantidades de óxido de estaño y fosfato de estaño en la capa de transformación química se encuentren en los intervalos apropiados, a menos que la cantidad de óxido de circonio(IV) esté además en un intervalo apropiado, no puede obtenerse el efecto deseado. El óxido de circonio(IV) en la capa superior tiene que estar distribuido de manera uniforme, y la cantidad del mismo es de 0,2 a  $5 \text{ mg/m}^2$  en lo que respecta a Zr. Si la cantidad es menor que  $0,2 \text{ mg/m}^2$ , no es suficiente para cubrir la superficie y la adherencia de una película orgánica no puede estar garantizada de forma suficiente, mientras que si excede de  $5 \text{ mg/m}^2$ , el óxido de circonio(IV) experimenta fácilmente falta de cohesión y la adherencia más bien disminuye. La cantidad más preferible es de 2,0 a  $4,7 \text{ mg/m}^2$ .

El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas con excelente adherencia secundaria de una película orgánica se describe en detalle a continuación.

El procedimiento para el tratamiento previo del enchapado de la lámina de acero y el baño de estañado utilizado no se especifican de forma particular en la presente invención, pero cuando se aplican el desengrasado alcalino electrolítico y el decapado con ácido sulfúrico diluido como tratamientos previos y después se realiza el estañado electrolítico en un baño de estañado ácido tal como un baño de ácido fenolsulfónico o un baño de ácido sulfúrico que contienen un aditivo para el brillo, puede obtenerse un buen estañado. Por lo demás, el enchapado de aleación de Fe-Ni se puede aplicar antes del estañado, o la lámina de acero se puede someter a niquelado y después se puede

calentar para difundir níquel en la capa superficial de la lámina de acero, formando de esta manera una capa de aleación de Fe-Ni. La lámina de acero después del estañado se sumerge en un depósito que contiene agua o una solución de estañado diluida, se seca y después se somete a un tratamiento de reflujo. El tratamiento de reflujo es una etapa de calentamiento de la lámina de acero estañado a una temperatura no menor que 232 °C que es la temperatura de fusión del estaño, pero si la temperatura excede de 300 °C, el aleado de Fe-Sn se acelera enormemente y esto no es lo que se prefiere. En cuanto a los medios de calentamiento, pueden usarse calentamiento por resistencia eléctrica, calentamiento por inducción o una combinación de los mismos. Inmediatamente después del tratamiento de reflujo, se debe realizar un tratamiento de temple para impedir el exceso de producción de la capa de aleación de Fe-Sn o la capa de aleación de Fe-Ni-Sn o la capa superficial de óxido de estaño. El tratamiento de temple se realiza sumergiendo en agua la lámina de acero estañada después de fundir el estaño. Cuando la tira se somete continuamente a un tratamiento de reflujo y a un tratamiento de temple, la temperatura del agua en el depósito del templado se eleva a aproximadamente 80 °C, pero esto no es un problema porque la lámina de acero calentada en la fusión es suficiente si es enfriada a tal grado de temperatura.

Después del tratamiento de temple, se aplica un tratamiento de transformación química mediante el siguiente procedimiento.

Con el fin de obtener una capa de transformación química que comprende óxido de estaño en una cantidad de 0,3 a 5,0 mC/cm<sup>2</sup> en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción y fosfato de estaño en una cantidad de 0,5 a 5,0 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a P, es mejor aplicar un tratamiento de electrolisis catódica en una solución acuosa de fosfato y después un tratamiento de electrolisis anódica en la misma solución. Se obtienen buenos resultados cuando la solución de tratamiento está a un pH de 2 a 3. En esta zona de pH, las especies químicas de ácido fosfórico en la solución acuosa de fosfato son principalmente ácido fosfórico e ion dihidrogenofosfato, y en cuanto al contra-cation del ion dihidrogenofosfato, los preferidos son Na, Sn, Al, Mg y Ca debido a su nulo efecto sobre el tratamiento de electrolisis. Un catión o dos o más cationes seleccionados de Na, Sn, Al, Mg y Ca pueden estar presentes. La concentración total adecuada de fosfato es de 5 a 80 g/l en lo que respecta a ácido fosfórico, y la temperatura adecuada del líquido es de 25 a 60 °C.

El tratamiento de electrolisis catódica es una etapa de reducción de óxido de estaño generado en la superficie de la lámina de acero estañado en el tratamiento de reflujo, que inhibe la adherencia de una película orgánica. En el tratamiento de electrolisis catódica, la densidad de corriente catódica es preferiblemente de 1 a 20 A/dm<sup>2</sup>, y el tiempo de electrolisis es preferiblemente de 0,1 a 2 segundos. Si la densidad de corriente catódica es menor de 1 A/dm<sup>2</sup>, el óxido de estaño producido en el tratamiento de reflujo no puede reducirse lo suficiente y apenas puede obtenerse una buena adherencia de una película orgánica, mientras que, incluso si la densidad de corriente catódica excede de 20 A/dm<sup>2</sup>, esto solo implica un aumento en la cantidad de gas hidrógeno generado en la superficie del cátodo y no es mejorada la adherencia de una película orgánica. Si el tiempo de electrolisis es menor que 0,1 segundos, el óxido de estaño producido en el tratamiento de reflujo no puede reducirse lo suficiente y apenas puede obtenerse una buena adherencia de una película orgánica, mientras que dado que el óxido de estaño producido en el tratamiento de reflujo es en su mayor parte reducido durante un tiempo de electrolisis de 2 segundos, incluso si el tiempo de electrolisis es mayor que ese, no puede confirmarse la mejora de comportamiento tal como la adherencia de una película orgánica.

El tratamiento de electrolisis anódica es una etapa de producción de óxido de estaño sobre la superficie de estaño metálico expuesta por la reducción en el tratamiento de la electrolisis catódica y que disuelve lentamente el estaño para permitir su unión con el ion fosfato en la solución de tratamiento, dando de este modo fosfato de estaño. El óxido de estaño producido en el tratamiento de electrolisis anódica se considera que es de calidad diferente al óxido de estaño producido en el tratamiento de reflujo y no inhibe la adherencia de una película orgánica. En el tratamiento de la electrolisis anódica, la densidad de corriente anódica adecuada es de 0,2 a 5 A/dm<sup>2</sup>, y el tiempo de electrolisis adecuado es de 0,1 a 2 segundos. Si la densidad de corriente anódica es menor que 0,2 A/dm<sup>2</sup>, la superficie de estaño no se disuelve lo suficiente, necesitando mucho tiempo para obtener el fosfato de estaño en una cantidad suficientemente grande para garantizar la adherencia secundaria de una película orgánica, y esto no es práctico, mientras que si la densidad de corriente anódica excede de 5 A/dm<sup>2</sup>, el estaño superficial se disuelve a una velocidad excesivamente alta para producir un fosfato de estaño escaso y frágil y debido a la falta de cohesión de esta capa, la adherencia de una película orgánica se ve seriamente deteriorada. Si el tiempo de electrolisis es menor que 0,1 segundos, la cobertura de P es deficiente y no se pueden obtener una buena adherencia secundaria de la laca y una alta resistencia a la corrosión, mientras que si el tiempo de electrolisis excede de 2 segundos, la capa de óxido de estaño llega a ser gruesa y esto da lugar a un empeoramiento de las adherencias primaria y secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión.

Después del tratamiento de transformación química, la lámina de acero se sumerge en una solución acuosa ácida de ácido sulfúrico o de ácido nítrico a un pH de 1,5 a 4 que contiene de 0,05 a 5 g/l de circonio(IV) o se somete a un tratamiento de electrolisis catódica en la solución acuosa ácida. Si la concentración de circonio(IV) es menor que 0,05 g/l, la cobertura de Zr es deficiente y no se pueden obtener buena adherencia secundaria de la laca y alta resistencia a la corrosión, mientras que si la concentración de circonio(IV) excede de 5 g/l, la cobertura de Zr apenas puede ser controlada y esto hace imposible obtener de forma estable las adherencias primaria y secundaria de la laca y la resistencia a la corrosión. Si el pH es menor que 1,5, la superficie de la capa estañada o de la capa de fosfato de estaño se disuelve excesivamente, mientras que si el pH excede de 4, el circonio(IV) en la solución

precipita fácilmente en forma de óxido y esto no se prefiere. La temperatura adecuada del baño es de 30 a 55 °C y el tiempo adecuado de inmersión es de 0,2 a 2 segundos. Cuando se realiza la electrolisis catódica en las condiciones de una densidad de corriente de 0,5 a 10 A/dm<sup>2</sup> y un tiempo de electrolisis de 0,2 a 2 segundos, aumenta la uniformidad de la distribución de óxido de circonio en el sentido hacia la superficie de la lámina de acero y puede obtenerse una película con garantías de muy buena adherencia secundaria de una película orgánica.

Los ejemplos preferidos del compuesto circonio(IV) añadido al baño de tratamiento incluyen  $ZrOSO_4 \cdot nH_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ,  $(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$  y  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

La Fig. 1 muestra una sección transversal de la lámina de acero enchapado para latas de la presente invención. Sobre la lámina 1 de acero se disponen por orden una capa 2 de aleación de estaño, una capa 3 de estaño metálico, una capa 4 de transformación química que comprende óxido de estaño y fosfato de estaño, y una capa 5 de óxido de circonio.

El procedimiento de producción de una lata para el uso de bebidas empleando la lámina de acero enchapado para latas de la presente invención puede ser un procedimiento convencionalmente conocido. Se reviste o se lamina una película orgánica sobre la capa 5 de óxido de circonio de la lámina de acero enchapado para latas de la presente invención y después se produce una lata.

### Ejemplos

La presente invención se describe con mayor detalle a continuación haciendo referencia a los Ejemplos.

Se utilizó una banda de acero con un espesor de lámina de 0,18 mm y una designación del templado de T-5CA obtenida por recocido continuo de una banda de acero bajo en carbono laminada en frío y después laminación superficial del acero. Como el pretratamiento de enchapado, la banda de acero se sometió a desengrasado electrolítico en una solución de hidróxido de sodio al 10% en masa y después decapado con ácido sulfúrico diluido al 5% en masa.

El enchapado de la aleación de Fe-Ni o el niquelado se aplicaron a algunas bandas de acero. La banda de acero sometida a niquelado se sometió después a recocido para difundir el Ni y de ese modo formar una capa de aleación de Fe-Ni.

Después, se aplicó un estañado electrolítico utilizando un baño Ferrostan. En una solución de enchapado a 43 °C conteniendo 20 g/l de ion estaño, 75 g/l de ion fenolsulfonato y 5 g/l de un tensioactivo, se realizó electrolisis catódica a una densidad de corriente catódica de 20 A/dm<sup>2</sup>. Para el ánodo se utilizó titanio platinado. La cantidad objetivo (peso del revestimiento) del estañado se ajustó mediante el tiempo de electrolisis y se fijó a 1,3 g/m<sup>2</sup>. Después del estañado, la cinta de acero se sumergió en una solución preparada diluyendo 10 veces la solución de estañado, después se presionó con un rodillo de goma para drenar el líquido, se secó con aire frío, se calentó a 250 °C durante unos 10 segundos con calentamiento por conducción para refluir el estaño, e inmediatamente se enfrió rápidamente con agua a 70 °C.

Posteriormente, la lámina de acero estañado se sometió a un tratamiento de transformación química de la forma siguiente.

Se realizaron un tratamiento de electrolisis catódica en una solución de tratamiento a un pH de 2,5 y una temperatura del líquido de 40 °C con una concentración total de fosfato de 35 g/l en lo que respecta a ácido fosfórico y conteniendo 4 g/l de un contra-cation y, después, un tratamiento de electrolisis anódica en la misma solución. A efectos de comparación, también se ejecutó una condición de no aplicar el tratamiento de transformación química anteriormente descrito.

Después del tratamiento de electrolisis en una solución de fosfato, se aplicó además un tratamiento de circonio.

La banda de acero se sumergió en una solución acuosa ácida de ácido sulfúrico a un pH de 1,5 a 4 conteniendo sulfato de circonio,  $ZrSO_4 \cdot 4H_2O$ , en una cantidad de 0,05 a 5 g/l en lo que respecta a Zr o en una solución acuosa ácida de ácido nítrico a un pH de 1,5 a 4 conteniendo nitrato de óxido de circonio (nitrato de circonilo) dihidratado,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  en una cantidad de 0,05 a 5 g/l en lo que respecta a Zr o se sometió a un tratamiento de electrolisis catódica en esta solución. La temperatura del baño se fijó a 40 °C. En todos los casos, la banda de acero después del tratamiento se prensó con un rodillo de goma para drenar el líquido, después se lavó rápidamente con agua y se secó. A efectos de comparación, también se ejecutó una condición de no aplicar este tratamiento.

La cobertura total de Sn, P, Ni o Zr se calculó utilizando una curva de calibración preparada previamente a partir del análisis de fluorescencia por rayos X. La cantidad de Sn metálico en todo el Sn se determinó por un procedimiento de electrodecapado utilizando una lámina de acero estañado como ánodo en ácido hidroclicórico diluido de 1 mol/l. Por lo demás, de la proporción de Sn, P y O en la microrregión determinada por AES (espectroscopía electrónica Auger) y del análisis del estado de unión de Sn, P y O por XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X), se confirmó que el P estaba presente como fosfato de estaño.

La cantidad de óxido de estaño se determinó, en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción, a partir de una curva de potencial-tiempo obtenida al realizar la electrolisis catódica a una corriente constante de 0,05 mA/cm<sup>2</sup> en una solución acuosa de ácido hidrobromico de 0,001 mol/l desaireado por burbujeo de nitrógeno.

Los materiales tratados anteriormente se sometieron a las pruebas de evaluación de los siguientes puntos (A) a (D).

5 (A) Adherencia primaria de la laca

El material para la evaluación se revistió con 60 mg/dm<sup>2</sup> de una laca de base epoxi-fenólica y se horneó a 210 °C durante 10 minutos. Además, se realizó horneado adicional a 190 °C durante 15 minutos y a 230 °C durante 90 segundos. De esta lámina pintada se recortó una muestra de un tamaño de 5 mm x 100 mm. Dos chapas de muestra en el mismo nivel se unieron disponiendo las superficies pintadas una frente a la otra, y entre ellas se interpuso un adhesivo de nilón a modo de película de 100 µm de espesor. Este estratificado se precalentó mediante una prensa caliente a 200 °C durante 60 segundos, dejando márgenes de agarre y después se unió con presión a 200 °C durante 50 segundos bajo una presión de 2,9 x 10<sup>5</sup> Pa para obtener un espécimen de tracción. Cada una de las partes de agarre era doblada en un ángulo de 90° para crear una forma con forma de T y era estirada mientras estaba atrapada por la pinza de una máquina de ensayos de tracción para medir la resistencia al desprendimiento, que se utilizó para la evaluación de la adherencia primaria de la laca. La adherencia primaria de la laca se calificó AA cuando la resistencia medida por anchura de 5 mm del espécimen era de 68 N o más, se calificó BB cuando era de 49 N a menos de 68 N, se calificó CC cuando era de 29 N a menos de 49 N, y se calificó DD cuando era menos de 29 N.

(B) Adherencia secundaria de la laca

20 El material para la evaluación se sometió a pintado, horneado y unión por presión con la intervención de un adhesivo de nilón de la misma manera que en el (A) anterior para producir un espécimen. Este espécimen se sumergió en una solución de ensayo a 55 °C que comprende 1,5 % de ácido cítrico y 1,5% de cloruro de sodio en atmósfera al aire libre durante 96 horas, y cada una de las partes de agarre era doblada en un ángulo de 90° para crear una forma con forma de T y era estirada mientras estaba atrapada por la pinza de una máquina de ensayos de tracción para medir la resistencia al desprendimiento, que se utilizaba para la evaluación de la adherencia secundaria de la laca. La adherencia secundaria de la laca se calificó AA cuando la resistencia medida por anchura de 5 mm del espécimen era de 42 N o más, se calificó BB cuando era de 34 N a menos de 42 N, se calificó CC cuando era de 25 a menos de 34 N, y se calificó DD cuando era menos de 25 N.

(C) Resistencia a la corrosión

30 Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión en la superficie del material para evaluación, la superficie correspondiente a la superficie interna de una lata, se realizó un ensayo de UCC (corrosión bajo el corte). El material para evaluación se revistió con 50 mg/dm<sup>2</sup> de una laca de base epoxi fenólica y se horneó a 205 °C durante 10 minutos. Además, se realizó un horneado adicional a 180 °C durante 10 minutos. De esta lámina pintada se recortó una muestra de un tamaño de 50 mm x 50 mm. La película de revestimiento se cortó transversalmente mediante un cortador para llegar al hierro subyacente y después sellar la cara de acabado y la superficie posterior con una laca, la muestra se sumergió en una solución de ensayo 55 °C que comprendía 1,5 % de ácido cítrico y 1,5 % de cloruro de sodio durante 96 horas bajo atmósfera al aire libre, después se lavó con agua y se secó. Las partes rayadas y las partes planas se despegaron con una cinta, y se observaron el estado de corrosión en el entorno de la parte de corte transversal, la corrosión por picaduras de la parte de corte transversal, y el estado de extracción de película de revestimiento en la parte plana, mediante lo que se evaluó la resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión se calificó AA (muy buena) cuando no se observaba ni retirada con una cinta ni corrosión, se calificó BB (buena) cuando se observaban una o ambas de retirada con una cinta hasta una longitud de menos de 2 mm desde la parte rayada y ligera corrosión no observable a simple vista, se calificó CC (ligeramente mala) cuando se observaban una o ambas de retirada con una cinta hasta una longitud de 0,2 a 0,5 mm desde la parte rayada y pequeña corrosión observable a simple vista, y se calificó DD (mala) cuando podía retirarse con una cinta hasta una longitud de más de 0,5 mm.

(D) Aspecto

El aspecto del material para evaluación, directamente después del tratamiento de transformación química, en lo que respecta a aspecto general de brillo, tono de color y falta de uniformidad, se evaluó a simple vista. Los que tenían muy buen aspecto se calificaron AA, los que tenían buen aspecto que no darían problemas como producto comercial se calificaron BB, los que tenían un aspecto ligeramente malo como producto comercial se calificaron CC, y los inaplicables como producto comercial debido a su mal aspecto se calificaron DD.

La evaluación completa basada en estos resultados de evaluación del desempeño tesis se clasificó en cuatro niveles de AA (muy bueno), BB (bueno), CC (ligeramente malo) y DD (malo), y los niveles de AA y BB se consideraron aprobados.

Las condiciones de ensayo no descritas anteriormente y los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1-1

	Enchapado inferior	Condiciones del Tratamiento de Electrolisis en Solución de Fosfato					
		Cati3n	Tratamiento Cat3dico		Tratamiento An3dico		
			Densidad de Corriente	Tiempo de Electrolisis	Densidad de Corriente	Tiempo de Electrolisis	
Ejemplo 1	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 2	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 3	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 4	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 5	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 6	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 7	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 8	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 9	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 10	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	0,5 A/dm <sup>2</sup>	0,2 s	
Ejemplo 11	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,5 s	
Ejemplo 12	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	3 A/dm <sup>2</sup>	1,0 s	
Ejemplo 13	ninguno	Sn	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 14	ninguno	Al	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 15	ninguno	Mg	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 16	ninguno	Ca	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 17	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 18	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 19	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 20	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 21	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 22	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 23	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 24	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 25	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	

Tabla 1-1 (continuación)

	Enchapado inferior	Condiciones del Tratamiento de Electrolisis en Solución de Fosfato					
		Catión	Tratamiento Catódico		Tratamiento Anódico		
			Densidad de Corriente	Tiempo de Electrolisis	Densidad de Corriente	Tiempo de Electrolisis	
Ejemplo 26	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 27	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 28	ninguno	Sn	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 29	ninguno	Al	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 30	ninguno	Mg	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 31	ninguno	Ca	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 32	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 33	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 34	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 35	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 36	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 37	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 38	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 39	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 40	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 41	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 42	Ni	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 43	Fe-Ni	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 44	Ni	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 45	Fe-Ni	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 46	ninguno	Na	1,2 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 47	ninguno	Na	19 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 48	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,12 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo 49	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	1,8 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	

Tabla 1-2

	Tratamiento de Circonio				Peso del revestimiento				
	Ácido	Concentración de Zr(IV), g/l	pH	Procedimiento de tratamiento	Ni mg/m <sup>2</sup>	Sn libre g/m <sup>2</sup>	Aleación de Sn g/m <sup>2</sup>	P mg/m <sup>2</sup>	Zr mg/m <sup>2</sup>
Ejemplo 1	ácido nítrico	0,1	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,95	0,6	0,3
Ejemplo 2	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	0,6	2,0
Ejemplo 3	ácido nítrico	4,5	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	0,6	4,7
Ejemplo 4	ácido nítrico	0,1	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,95	1,4	0,3
Ejemplo 5	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,34	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 6	ácido nítrico	4,5	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,34	0,95	1,4	4,7
Ejemplo 7	ácido nítrico	0,1	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	4,8	0,3
Ejemplo 8	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,34	0,95	4,8	2,0
Ejemplo 9	ácido nítrico	4,5	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	4,8	4,7
Ejemplo 10	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 11	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 12	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 13	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 14	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 15	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 16	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 17	ácido nítrico	1,8	1,8	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	1,8
Ejemplo 18	ácido nítrico	1,8	3,7	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,2
Ejemplo 19	ácido nítrico	0,1	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,95	0,6	0,3
Ejemplo 20	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	0,6	2,0
Ejemplo 21	ácido nítrico	4,5	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	0,6	4,7
Ejemplo 22	ácido nítrico	0,1	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,95	1,4	0,3
Ejemplo 23	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,34	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 24	ácido nítrico	4,5	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,34	0,95	1,4	4,7
Ejemplo 25	ácido nítrico	0,1	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	4,8	0,3

Tabla 1-2 (continuación)

	Tratamiento de Circonio				Peso del revestimiento				
	Ácido	Concentración de Zr(IV), g/l	pH	Procedimiento de Tratamiento	Ni mg/m <sup>2</sup>	Sn libre g/m <sup>2</sup>	Aleación de Sn g/m <sup>2</sup>	P mg/m <sup>2</sup>	Zr mg/m <sup>2</sup>
Ejemplo 26	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,34	0,95	4,8	2,0
Ejemplo 27	ácido nítrico	4,5	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	4,8	4,7
Ejemplo 28	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 29	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 30	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 31	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,34	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 32	ácido nítrico	1,8	1,8	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	1,8
Ejemplo 33	ácido nítrico	1,8	3,7	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,2
Ejemplo 34	ácido nítrico	1,8	2,5	0,3 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	1,7
Ejemplo 35	ácido nítrico	1,8	2,5	1,9 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,7
Ejemplo 36	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 0,6 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 37	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 9 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 38	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,25 s	0	0,35	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 39	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 1,9 s	0	0,34	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 40	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 41	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 42	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	80	0,34	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 43	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	5	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 44	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	80	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 45	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	5	0,35	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 46	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 47	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,34	0,94	1,4	2,0
Ejemplo 48	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,95	1,4	2,0
Ejemplo 49	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	1,4	2,0

Tabla 1-3

	Óxido de Estaño mC/cm <sup>2</sup>	(A) Adherencia de la Laca en Seco	(B) Adherencia Secundaria de la Laca	(C) Resistencia a la Corrosión	(D) Aspecto	Evaluación Global
Ejemplo 1	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 2	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 3	1,5	AA	AA	AA	BB	AA-BB
Ejemplo 4	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 5	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 6	1,5	AA	AA	AA	BB	AA
Ejemplo 7	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 8	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 9	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 10	0,4	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 11	2,7	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 12	4,8	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 13	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 14	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 15	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 16	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 17	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 18	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 19	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 20	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 21	1,5	AA	AA	AA	BB	AA-BB
Ejemplo 22	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 23	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 24	1,5	AA	AA	AA	BB	AA-BB
Ejemplo 25	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB

AA: Muy buena, BB: buena, CC: ligeramente mala, DD: mala.

Tabla 1-3 (continuación)

	Óxido de Estaño mC/cm <sup>2</sup>	(A) Adherencia de la Laca en Seco	(B) Adherencia Secundaria de la Laca	(C) Resistencia a la Corrosión	(D) Aspecto	Evaluación Global
Ejemplo 26	1,5	AA	BB	AA	AA	AA-BB
Ejemplo 27	1,5	AA	BB	AA	BB	BB
Ejemplo 28	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 29	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 30	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 31	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 32	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 33	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 34	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 35	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 36	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 37	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 38	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 39	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 40	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 41	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 42	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 43	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 44	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 45	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 46	1,5	AA	BB	AA	AA	BB
Ejemplo 47	1,5	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 48	1,5	AA	BB	AA	AA	BB
Ejemplo 49	1,5	AA	AA	AA	AA	AA

AA: Muy buena, BB: buena, CC: ligeramente mala, DD: mala.

Tabla 2-1

	Enchapado inferior	Condiciones de Tratamiento de Electrolisis en Solución de Fosfato					
		Cation	Tratamiento Catódico		Tratamiento Anódico		
			Densidad de Corriente	Tiempo de Electrolisis	Densidad de Corriente	Tiempo de Electrolisis	
Ejemplo Comparativo 1	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	0,1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo Comparativo 2	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	10 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo Comparativo 3	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,03 s	
Ejemplo Comparativo 4	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	4,0 s	
Ejemplo Comparativo 5	ninguno	ninguno	ninguna	ninguno	ninguna	ninguno	
Ejemplo Comparativo 6	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	ninguna	ninguno	
Ejemplo Comparativo 7	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo Comparativo 8	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo Comparativo 9	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo Comparativo 10	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	
Ejemplo Comparativo 11	ninguno	Na	5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	1 A/dm <sup>2</sup>	0,3 s	

Tabla 2-2

	Tratamiento de Circonio					Peso del revestimiento				
	Ácido	Concentración de Zr(IV), g/l	pH	Procedimiento del Tratamiento	Ni, mg/m <sup>2</sup>	Sn libre g/m <sup>2</sup>	Aleación de Sn g/m <sup>2</sup>	P mg/m <sup>2</sup>	Zr mg/m <sup>2</sup>	
Ejemplo Comparativo 1	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	0,3	2,0	
Ejemplo Comparativo 2	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	7,2	2,0	
Ejemplo Comparativo 3	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	0,3	2,0	
Ejemplo Comparativo 4	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	0,6	2,0	
Ejemplo Comparativo 5	ácido nítrico	1,8	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	0	2,0	
Ejemplo Comparativo 6	ácido nítrico	1,8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	0,1	2,0	
Ejemplo Comparativo 7	ninguno	ninguna	-	ninguno	0	0,35	0,94	0,6	0,0	
Ejemplo Comparativo 8	ácido nítrico	0,03	2,5	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,35	0,94	0,6	0,1	
Ejemplo Comparativo 9	ácido nítrico	8	2,5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	0,6	7,0	
Ejemplo Comparativo 10	ácido nítrico	1,8	1	Electrolisis de 5 A/dm <sup>2</sup> x 0,4 s	0	0,31	0,94	0,3	0,2	
Ejemplo Comparativo 11	ácido nítrico	1,8	5	0,7 s de inmersión	0	0,35	0,94	0,6	0,2	

Tabla 2-3

	Óxido de Estaño mC/cm <sup>2</sup>	(A) Adherencia de la Laca en Seco	(B) Adherencia Secundaria de la Laca	(C) Resistencia a la Corrosión	(D) Aspecto	Evaluación Global
Ejemplo Comparativo 1	1,5	AA	CC	CC	AA	CC
Ejemplo Comparativo 2	1,5	DD	DD	DD	DD	DD
Ejemplo Comparativo 3	1,5	AA	CC	CC	AA	CC
Ejemplo Comparativo 4	7,0	BB	DD	DD	CC	DD
Ejemplo Comparativo 5	7,0	CC	DD	DD	AA	DD
Ejemplo Comparativo 6	0,1	BB	CC	CC	AA	CC
Ejemplo Comparativo 7	1,5	CC	DD	DD	AA	DD
Ejemplo Comparativo 8	1,5	BB	CC	CC	AA	CC
Ejemplo Comparativo 9	1,5	CC	DD	DD	BB	DD
Ejemplo Comparativo 10	0,8	CC	DD	DD	CC	DD
Ejemplo Comparativo 11	1,5	BB	DD	DD	AA	DD

AA: Muy buena, BB: buena, CC: ligeramente mala, DD: mala.

En los Ejemplos 1 a 49 de la presente invención, todos los elementos de evaluación y la evaluación global se encontraron en el nivel de AA o BB, y los comportamientos requeridos eran satisfechos.

5 En el Ejemplo Comparativo 1 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, la cobertura de P no era buena debido a la baja densidad de corriente en el tratamiento de la electrolisis anódica y no se pudo obtener un comportamiento satisfactorio en lo que respecta a la adherencia secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión.

10 En el Ejemplo Comparativo 2 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, el fosfato de estaño producido era frágil debido a la densidad de corriente excesivamente alta en el tratamiento de la electrolisis anódica, la adherencia de la laca era mala en las adherencias tanto primaria como secundaria debido a la excesiva cobertura de P, y la resistencia a la corrosión era mala. Además, dado que la densidad de corriente en el tratamiento de la electrolisis anódica era alta, el estaño se disolvía parcialmente y daba como resultado un mal aspecto.

15 En el Ejemplo Comparativo 3 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, la cobertura de P no era buena debido al corto tiempo de electrolisis anódica y no se pudo obtener un comportamiento satisfactorio en lo que respecta a la adherencia secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión.

20 En el Ejemplo Comparativo 4 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, la capa de óxido de estaño se hizo gruesa debido al mucho tiempo de electrolisis anódica y el comportamiento era mediocre en lo que respecta a la adherencia primaria y secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión.

En el Ejemplo Comparativo 5 donde no se aplicaron tratamientos con una solución de fosfato, el óxido de estaño producido por el tratamiento de reflujo estaba quedando con un gran espesor y debido a esto, la adherencia de la laca era mala en las adherencias tanto primaria como secundaria. La resistencia a la corrosión también era mala.

25 En el Ejemplo Comparativo 6 donde no se aplicó un tratamiento de electrolisis anódica sino sólo un tratamiento de electrolisis catódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, la cantidad de cobertura de P y de óxido de estaño eran deficientes y no se pudo obtener un comportamiento satisfactorio en lo que respecta a la adherencia secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión.

30 En el Ejemplo Comparativo 7 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato pero no se aplicó un tratamiento de circonio, el comportamiento en lo que respecta a las adherencias primaria y secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión era mediocre debido a la nula adherencia del Zr.

35 En el Ejemplo Comparativo 8 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, la cobertura de Zr no era buena debido a la baja concentración de Zr(IV) y el comportamiento en lo que respecta a la adherencia secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión era mediocre.

40 En el Ejemplo Comparativo 9 donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, la cobertura de Zr era excesiva debido a una concentración de Zr(IV) demasiado alta y el comportamiento en lo que respecta a adherencias primaria y secundaria de la laca y de resistencia a la corrosión era mediocre.

45 En el Ejemplo Comparativo 10, donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, el estaño o el P sobre la superficie se disolvía parcialmente debido al bajo pH de la solución de tratamiento del circonio y el Zr apenas se adhería. El aspecto era mediocre y el comportamiento en lo que respecta a las adherencias primaria y secundaria de la laca y de resistencia a la corrosión era mediocre.

50 En el Ejemplo Comparativo 11, donde se aplicaron un tratamiento de electrolisis catódica y un tratamiento de electrolisis anódica en una solución de fosfato y además se aplicó un tratamiento de circonio, el pH de la solución de tratamiento de circonio era elevado y, como resultado, en la solución de tratamiento precipitaba un hidróxido de circonio, la concentración de Zr(IV) en la solución de tratamiento se redujo y la cobertura de Zr no era buena, dando lugar a un mediocre comportamiento en lo que respecta a la adherencia secundaria de la laca y de la resistencia a la corrosión.

### **Aplicabilidad industrial**

55 Según la presente invención, se proporcionan una lámina de acero enchapado para latas con muy buena adherencia secundaria de una película orgánica y resistencia a la corrosión notablemente alta, y un procedimiento de producción de la misma. La aplicabilidad industrial de la presente invención es evidente.

## REIVINDICACIONES

1. Una lámina de acero enchapado para latas, que es una lámina de acero enchapado que tiene una capa de aleación de estaño y una capa de estaño metálico por orden desde el borde de la lámina de acero, en donde una capa de transformación química que comprende óxido de estaño en una cantidad de 0,3 a 5,0 mC/cm<sup>2</sup> en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción, determinada a partir de una curva potencial-tiempo obtenida al realizar la electrolisis catódica a una corriente constante de 0,05 mA/cm<sup>2</sup> en una solución acuosa de ácido hidrobromico de 0,001 mol/l desaireado por burbujeo de nitrógeno, y se proporciona fosfato de estaño en una cantidad de 0,5 a 5,0 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a P sobre la capa de estaño metálico, y se proporciona óxido de circonio(IV) en una cantidad de 0,2 a 5 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Zr en la capa de transformación química.
2. La lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 1, en donde dicha capa de aleación de estaño comprende una o dos capas seleccionadas de una capa de aleación Fe-Sn y una capa de aleación Fe-Ni-Sn en una cantidad de 2 a 100 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Ni.
3. La lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 1, en donde le capa de transformación química, comprende óxido de estaño en una cantidad de 1,5 a 5,0 mC/cm<sup>2</sup> en lo que respecta a electricidad necesaria para la reducción.
4. La lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 1, en donde le capa de transformación química comprende fosfato de estaño en una cantidad de 1,4 a 4,8 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a P
5. La lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 1, en donde se proporciona óxido de circonio(IV) en una cantidad de 2,0 a 4,7 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Zr sobre la capa de transformación química.
6. Un procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas, que comprende someter una lámina de acero, después del desengrasado electrolítico y el decapado a un enchapado electrolítico con estaño y a un tratamiento de fusión en caliente del estaño, aplicando un tratamiento de electrolisis catódica y, después, un tratamiento de electrolisis anódica, a 0,2 a 5 A/dm<sup>2</sup> durante 0,1 a 2 segundos en una solución acuosa de fosfato, y aplicando además un tratamiento de inmersión o electrolisis catódica en una solución acuosa ácida de ácido sulfúrico o en una solución ácida acuosa de ácido nítrico, a un pH de 1,5 a 4, que contiene 0,05 a 5 g/l de circonio(IV).
7. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 6, en donde dicha solución acuosa de fosfato es una solución acuosa, a un pH de 1,5 a 3 y una temperatura del líquido de 30 a 50 °C, que contiene un catión o dos o más cationes seleccionados de ion sodio, ion potasio, ion calcio e ion magnesio.
8. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 6 o 7, en donde el enchapado electrolítico de la aleación de Fe-Ni o el niquelado electrolítico en una cantidad de 2 a 100 mg/m<sup>2</sup> en lo que respecta a Ni se aplica antes de dicho estañado electrolítico.
9. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 6, en donde el tratamiento de electrolisis catódica en una solución acuosa de fosfato se realiza a 1 a 20 A/dm<sup>2</sup> durante 0,1 a 2 segundos.
10. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 6, en donde el tratamiento de electrolisis catódica con una solución acuosa ácida que contiene circonio(IV) se realiza de 0,5 a 10 A/dm<sup>2</sup> durante 0,2 a 2 segundos.
11. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 6, en donde la inmersión en una solución ácida acuosa que contiene circonio(IV) se realiza de 30 a 55 °C durante 0,2 a 2 segundos.
12. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 6, en donde la solución acuosa que contiene circonio(IV) es una solución acuosa de un compuesto seleccionado del ZrOSO<sub>4</sub> • nH<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • nH<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrO(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ZrO(OH)<sub>2</sub> • n H<sub>2</sub>O.
13. Una lata producida utilizando una lámina de acero enchapado para latas según la reivindicación 1.

Fig.1

