

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 114**

51 Int. Cl.:

**B32B 15/08** (2006.01)

**B32B 15/18** (2006.01)

**B32B 15/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2013 PCT/EP2013/057504**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13153123**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2013 E 13714954 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2836359**

54 Título: **Sustrato revestido con polímero para aplicaciones de envasado y un procedimiento para producir dicho sustrato revestido**

30 Prioridad:

**11.04.2012 EP 12163768**

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

**29.03.2017**

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)  
Wenckebachstraat 1  
1951 JZ Velsen-Noord, NL**

72 Inventor/es:

**PENNING, JAN PAUL;  
WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH y  
PORTEGIES ZWART, ILJA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 607 114 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

Sustrato revestido con polímero para aplicaciones de envasado y un procedimiento para producir dicho sustrato revestido

5 Esta invención se refiere a un sustrato revestido con polímero para aplicaciones de envasado y un procedimiento para producir dicho sustrato revestido.

10 Los productos estañados incluyen hojalata, por lo general, hojalata electrolítica, Acero Revestido con Cromo Electrolítico (ECCS, también denominado acero libre de estaño o TFS), y chapa negra, el acero sin revestimiento. Los aceros de envasado se utilizan cada vez más en forma de hojalata o de ECCS sobre la que se aplica un revestimiento orgánico. En el caso de la hojalata este revestimiento orgánico es, por lo general, una laca mientras que en caso del ECCS se utilizan cada vez más revestimientos de polímero tal como PET o PP, como en el caso de Protact®.

15 El acero de envasado se proporciona como producto estañado con simple o doble rebajado, generalmente, en espesores de entre 0,13 y 0,49 mm. Un producto estañado de simple rebajado (SR) es laminado en frío directamente al calibre de acabado y después es recocido de recristalización y templado por laminación en frío, inmediatamente después del recocido de recristalización. Este templado por laminación en frío pretende corregir cualquier defecto de forma, introducir una cierta textura o rugosidad superficial e impedir la fluencia discontinua después de conformar el sustrato en un producto, p. ej., por embutición profunda. El templado por laminación en frío elimina el alargamiento en el límite de fluencia de la curva de tracción. La recristalización se produce por recocido continuo o por recocido discontinuo del material laminado en frío. A un producto estañado de doble rebajado (DR) se le da un primer rebajado en frío para alcanzar un calibre intermedio, un recocido de recristalización y después se le da otro rebajado en frío hasta el calibre final. El producto del DR resultante es más rígido, más duro y más resistente que el SR, lo que permite a los clientes utilizar acero de calibre más ligero en sus aplicaciones. Estos aceros de envasado sin revestimiento, laminados en frío, recocidos de recristalización y opcionalmente templados con laminado de SR y DR se denominan chapa negra. El primer y segundo rebajado en frío se puede dar en forma de un rebajado por laminación en frío en un laminador tándem de laminación en frío que comprende, por lo general, una pluralidad (habitualmente 4 o 5) de soportes de laminación.

20 Después del recocido del sustrato SR o del segundo rebajado en frío del sustrato DR, el sustrato se reviste con la capa de revestimiento metálico correspondiente para producir hojalata o ECCS, antes de ser revestido con un revestimiento de polímero.

30 Después de revestir el sustrato SR o DR con el revestimiento metálico, el sustrato tiene ciertas propiedades mecánicas. Estas propiedades mecánicas pueden cambiar con el paso del tiempo, y pueden cambiar más rápidamente si la temperatura es superior a la temperatura ambiente. Estas mayores temperaturas se encuentran, p. ej., al revestir el sustrato con un revestimiento polímero termoplástico si, por ejemplo, el procedimiento implica el precalentamiento del sustrato a 220 °C, revistiéndolo y calentándolo después por encima de 250 °C. El envejecimiento acelerado que tiene lugar a estas elevadas temperaturas provoca que vuelva el alargamiento en el límite de fluencia. Tras la formación de estos sustratos envejecidos en una aplicación de envasado, pueden desarrollarse líneas de Lüders. Las líneas de Lüders son marcas o depresiones superficiales alargadas, a menudo visibles a simple vista, que se forman a lo largo de la longitud de un espécimen en un ángulo de aproximadamente 45° respecto al eje de carga. Causadas por la deformación plástica localizada, son el resultado de fluencias discontinuas (no homogéneas). Estas líneas de Lüders son estéticamente poco atractivas y han de evitarse en los productos terminados

35 Un objetivo de la invención es proporcionar un sustrato SR o DR revestido con polímero o provisto de una capa de aleación de FeSn que está sustancialmente libre de alargamiento en el límite de fluencia.

40 También, un objetivo de la invención es proporcionar un sustrato SR o DR revestido de polímero provisto de una capa de revestimiento de Cr-CrOx que está sustancialmente libre de alargamiento en el límite de fluencia.

45 También, un objetivo de la invención es proporcionar un sustrato SR o DR revestido de polímero provisto de una capa de aleación de FeSn y de una capa de revestimiento de Cr-CrOx que está sustancialmente libre de alargamiento en el límite de fluencia.

50 Uno o más de estos objetivos se alcanzan mediante un procedimiento para la fabricación de un sustrato de acero revestido de polímero para aplicaciones de envasado, que comprende las etapas de:

- proporcionar:
  - un sustrato de acero de simple rebajado, o
  - un sustrato de acero de doble rebajado que se sometió a un recocido de recristalización entre la primera y la segunda etapas de laminación en frío;

- electrodepositar una capa de estaño en uno o ambos lados del sustrato de acero de simple rebajado o de doble rebajado para producir un sustrato de acero revestido con estaño;
- 5     • recocer el sustrato de acero revestido con estaño a una temperatura  $T_a$  de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para transformar la capa de estaño en una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 80 por ciento en peso ( % en peso) de FeSn (50 % at. de hierro y 50 % at. de estaño);
- enfriar rápidamente el sustrato revestido de aleación de hierro-estaño;
- 10    • proporcionar el sustrato revestido de aleación de hierro-estaño con una capa de revestimiento de polímero en uno o en ambos lados en donde se calienta el sustrato durante el procedimiento de revestimiento de polímero;
- someter el sustrato a una operación de estirado en cualquier momento después del procedimiento de revestimiento de polímero en donde la operación de estirado se logra:
- 15       a. pasando el material a través de un tren de laminación y aplicando un rebajado del espesor entre 0-3 %, preferiblemente al menos 0,2 %; o
- b. pasando el material a través de una aplanadora por estirado.

Las realizaciones preferidas se proporcionan en las reivindicaciones dependientes.

- 20    El acero laminado en caliente es laminado en frío para producir: i) un sustrato de acero de simple rebajado (SR), o ii) un sustrato de acero de doble rebajado (DR) que se sometió a recocido de recristalización entre la primera y segunda etapas de laminado en frío. El sustrato de acero SR puede haber sometido un recocido de recristalización.

En los sustratos SR o DR crudos, laminados en frío, o en el sustrato SR recocido de recristalización se deposita posteriormente una capa de estaño.

- 25    Los sustratos se denominan sustratos crudos si el sustrato SR no ha sido sometido a un recocido de recristalización después de la etapa de laminación en frío, y el sustrato DR no ha experimentado un recocido de recristalización después de la segunda etapa de laminación en frío. Por eso, la microestructura del sustrato está todavía muy deformada.

- 30    Los autores de la invención encontraron que es necesario recocer por difusión un sustrato de acero revestido con estaño a una temperatura ( $T_a$ ) de al menos 513 °C para obtener la capa deseada de revestimiento de hierro-estaño. El tiempo ( $t_a$ ) de recocido de difusión a la temperatura  $T_a$  de recocido de difusión se elige de manera que se obtiene la transformación de la capa de estaño en la capa de hierro-estaño. La intención es transformar completamente la capa de estaño en una aleación de hierro y estaño y que ninguna capa de estaño metálico esté presente después de que se complete el recocido de difusión. El componente de la aleación de hierro-estaño predominante y preferiblemente único en la capa de hierro-estaño es FeSn (es decir, 50 por ciento atómico (% at.) de hierro y 50 % at. de estaño). Debe señalarse que las combinaciones de tiempo y de temperatura del recocido de difusión son, en cierta medida, intercambiables. Una  $T_a$  elevada y un  $t_a$  corto darán como resultado la formación de la misma capa de aleación de hierro-estaño que una  $T_a$  más baja y un  $t_a$  más largo. Se requiere una  $T_a$  mínima de 513 °C, porque a temperaturas más bajas no se forma la deseada capa de FeSn (50:50). Además, el recocido de difusión no tiene que proseguir a una temperatura constante, sino que el perfil de la temperatura puede ser también tal que se alcance una temperatura máxima. Es importante que la temperatura mínima de 513 °C se mantenga durante un tiempo suficientemente largo para lograr la cantidad deseada de FeSn en la capa de difusión de hierro-estaño. Por eso, el recocido de difusión puede tener lugar a una temperatura  $T_a$  constante durante un cierto período de tiempo, o el recocido de difusión puede, p. ej., suponer una temperatura  $T_a$  máxima del metal. En el último caso, la temperatura de recocido de difusión no es constante. Se encontró que era preferible utilizar una temperatura  $T_a$  de recocido de difusión de entre 513 y 645 °C, preferiblemente de entre 513 y 625 °C. En caso de que se use un sustrato de acero originalmente crudo, el tratamiento térmico utilizado para lograr el recocido de difusión puede conducir también a la recuperación de la microestructura deformada (es decir, recocido de recuperación). A una  $T_a$  más baja este procedimiento de recuperación prosigue más lentamente. La temperatura máxima de recocido está limitada por la ventana del procedimiento para la formación de FeSn y por la temperatura de recristalización del sustrato deformado. Esta separación del recocido de recristalización y del recocido de difusión permite la producción de un material de SR-CA o DR-CA.

- 35    La capa de aleación de FeSn proporciona protección contra la corrosión al sustrato de acero subyacente. Esto se logra parcialmente protegiendo el sustrato, ya que la capa de aleación FeSn es muy densa y tiene muy poca porosidad. Por otra parte, la propia aleación de FeSn es muy resistente a la corrosión por naturaleza. El posible inconveniente es el hecho de que la aleación de FeSn es también electrocatalíticamente activa con respecto a la formación de hidrógeno, lo que significa que el sustrato revestido con FeSn se vuelve sensible a las picaduras de corrosión. Esta actividad electrocatalítica se puede reducir mediante la aplicación de un revestimiento (metal) adicional sobre la superficie expuesta de FeSn, que protege la superficie de la aleación de FeSn del contacto con medios corrosivos. El documento US 3174917 describe un procedimiento de fabricación de hojalata que tiene una

estructura de cuatro capas que consiste en la base de acero, una capa de FeSn, una capa de FeSn<sub>2</sub> y una capa superpuesta de estaño no aleado. La hojalata convencional presenta una estructura de tres capas que consiste en la base de acero, una capa de FeSn<sub>2</sub> y una capa superpuesta de estaño no aleado. La hojalata según el documento US 3174917 o la hojalata convencional no comprenden un revestimiento orgánico.

5 Como se mencionó anteriormente, el tratamiento térmico aplicado para lograr el recocido de difusión puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas internas del sustrato de acero debido a los efectos del envejecimiento. Se encontró factible mejorar las propiedades mecánicas internas del sustrato de acero revestido con polímero y revestido con FeSn después de dicho tratamiento térmico estirando el material hasta una pequeña extensión (es decir, entre 0-3 %, preferiblemente al menos 0,2 %, más preferiblemente al menos 0,5 %) a través de, p. ej., el templado por laminación en frío o pasando el material a través de una aplanadora por estirado. Un tratamiento de este tipo no sólo sirve para mejorar las propiedades mecánicas internas (p. ej., eliminar/reducir el alargamiento en el límite de fluencia, mejorar la relación Rm/Rp, etc.), sino también se puede utilizar para mejorar la forma de la banda (p. ej., reducir el nivel de arqueado). Además, un procedimiento de acondicionamiento del material se puede utilizar también, potencialmente, para modificar la estructura de la superficie. El sustrato no está sometido a extensos rebajados durante el estiramiento. Los rebajados como consecuencia del templado por laminación en frío o aplanado por estirado, y los rebajados a los que se somete el material durante la producción de las aplicaciones de envasado no causan generalmente grietas, y si se forman, su presencia no afecta negativamente al comportamiento del sustrato revestido. Dado que la aplicación del revestimiento de polímero según la invención implica el calentamiento del sustrato, el sustrato experimenta un envejecimiento debido a la difusión del carbono o nitrógeno intersticiales a las dislocaciones en el sustrato. La operación de estirado después del revestimiento de polímero mejora las propiedades mecánicas internas del sustrato de acero revestido con polímero y revestido con FeSn. En los procedimientos en donde el sustrato se somete a una operación de estiramiento antes del revestimiento de polímero según la invención, no se logra la mejora de las propiedades mecánicas internas del sustrato de acero revestido de polímero y revestido de FeSn porque tiene lugar el envejecimiento después de que se ha realizado la operación de estiramiento. Por otra parte, el templado por laminación en frío del sustrato revestido con polímero impide también que aparezca un agrietamiento del revestimiento por estrés.

En el procedimiento según la invención, se proporciona una plancha o banda de acero adecuada para producir una banda laminada en caliente baja en carbono, extra baja en carbono o ultra baja en carbono para producir acero para envasado por laminación en caliente a una temperatura de acabado mayor que o igual al punto de transformación Ar<sub>3</sub>. El impacto del recocido de difusión sobre las propiedades mecánicas del sustrato de acero en masa varía con la composición del acero, p. ej., el contenido de carbono del acero, y la historia del procesamiento mecánico del material, p. ej., la cantidad de rebajado por laminación en frío, de recocido discontinuo o continuo. En el caso de aceros bajos en carbono (que varía en hasta aproximadamente 0,15 % en peso de C, pero para fines de envasado es normalmente de hasta aproximadamente 0,05 % en peso) o aceros extra bajos en carbono (por lo general, de hasta aproximadamente 0,02 % en peso de C) el límite de fluencia y la resistencia a la rotura pueden verse afectados, como resultado del carbono que va en la solución. Además, después de este tratamiento térmico se observa una cantidad variable de alargamiento en el límite de fluencia, para los grados CA y BA de acero al carbono.

En una realización de la invención, la temperatura de recocido máxima está limitada a 625 °C, y preferiblemente la temperatura máxima de recocido está limitada a 615 °C.

40 Los autores de la invención encontraron el contenido de FeSn más elevado en la capa de aleación hierro-estaño que se obtenía cuando se elegía que la temperatura de recocido fuera como mínimo de 550 °C.

En una realización preferida, se proporciona un procedimiento para producir un sustrato revestido para envasado en donde el tiempo a T<sub>a</sub> es como máximo de 4 segundos, preferiblemente como máximo de 2 segundos, y más preferiblemente en donde no haya tiempo de permanencia a T<sub>a</sub>. En el último caso, el recocido de difusión tiene lugar calentando el sustrato hasta la temperatura máxima del metal de T<sub>a</sub> después de lo cual el sustrato se enfría. El corto tiempo de permanencia a T<sub>a</sub> permite la producción de la capa de aleación de hierro-estaño en una línea de estañado convencional apropiadamente modificada.

Al recocer con difusión un sustrato crudo revestido con estaño, el recocido para producir la capa de FeSn induce, simultáneamente, el recocido de recuperación de la microestructura. Durante el corto ciclo de recocido no tiene lugar ninguna recrystalización del sustrato crudo. Después de este recocido combinado de difusión/recuperación, el sustrato recocido se enfría rápidamente para retener la resistencia de la microestructura recuperada. La reducción de la resistencia a la tracción y del límite de fluencia sigue siendo limitada debido al corto tiempo de recocido, pero el efecto de recuperación genera un aumento significativo en los valores de alargamiento. Los parámetros del procedimiento se controlan con mucho cuidado porque la ventana tiempo-temperatura del procedimiento para el recocido de difusión es fundamental en lo que respecta a obtener las cantidades deseadas de FeSn (50:50) en la capa de aleación de difusión. Como es esta capa la que proporciona la protección contra la corrosión, el control de estos parámetros es fundamental. Este grado de control del perfil T-t garantiza también que el procedimiento de recuperación, que es un procedimiento activado térmicamente, sea reproducible a lo largo y ancho de la banda, y de una banda a otra banda.

60 El término "microestructura recuperada" se comprende que significa una microestructura laminada en frío tratada con

calor que muestra mínima o ninguna recristalización, estando confinada tal posible recristalización a zonas localizadas tal como a los bordes de la banda. Preferiblemente, la microestructura está completamente sin cristalizar. La microestructura del acero de envasado está, por lo tanto, sustancialmente o completamente sin cristalizar. Esta microestructura recuperada proporciona el acero con una capacidad de deformación significativamente aumentada a expensas de una disminución limitada en resistencia.

En una realización preferida, la capa de aleación de hierro-estaño contiene al menos 85 % en peso de FeSn, preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso. Cuanto mayor sea la fracción de FeSn, mejor será la protección del sustrato contra la corrosión. Aunque idealmente la capa de aleación hierro-estaño consiste en solo FeSn, parece que es difícil impedir la presencia de fracciones muy pequeñas de otros compuestos tales como Sn  $\alpha$ , Sn  $\beta$ , Fe<sub>3</sub>Sn u óxidos. Sin embargo, se ha encontrado que estas pequeñas fracciones de otros compuestos no tienen impacto, de ninguna manera, sobre el comportamiento del producto.

En una realización de la invención, se proporciona un procedimiento en donde el recocido se realiza en una atmósfera de gas reductor, tal como HNX, mientras el sustrato revestido se mantiene en una atmósfera de gas reductor o inerte antes de enfriar utilizando un medio refrigerante no oxidante o ligeramente oxidante, para obtener un óxido superficial estable y robusto.

En una realización de la invención, el enfriamiento rápido después del recocido de difusión se logra por medio de un enfriamiento con agua, en donde el agua utilizada para enfriar tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y su temperatura de ebullición. Es importante mantener una velocidad de enfriamiento homogénea sobre la anchura de la banda durante el enfriamiento para eliminar los riesgos de que la banda comience a deformarse debido al pandeo por refrigeración. Esto se puede lograr mediante la aplicación de agua de refrigeración a través de un sistema de pulverización (sumergido) que tiene como objetivo crear un modelo de refrigeración uniforme en la superficie de la banda. Para asegurar una velocidad de enfriamiento homogéneo durante la pulverización se prefiere utilizar agua de refrigeración con una temperatura entre la temperatura ambiente y 60 °C para impedir que el agua alcance la temperatura de ebullición al entrar en contacto con la banda de acero caliente. Lo último puede dar como resultado la aparición de efectos localizados por someter la película (inestable) a ebullición que puede conducir a velocidades de enfriamiento desiguales sobre la superficie de la banda de acero, que puede conducir a la formación de distorsiones por refrigeración.

En una realización de la invención, el procedimiento de recocido comprende i) el uso de una unidad de calentamiento capaz de generar una velocidad de calentamiento que supere preferiblemente 300 °C/s, como una unidad de calentamiento inductivo, en una atmósfera que contiene hidrógeno tal como HNX, ii) y/o seguido de una impregnación térmica que se mantiene a la temperatura de recocido para homogeneizar la distribución de temperatura a través del ancho de la banda, y/o iii) el procedimiento de recocido es seguido directamente por el enfriamiento rápido a una velocidad de enfriamiento de al menos 100 °C/s, y/o iv) en donde el enfriamiento se realiza preferiblemente en una atmósfera de gas reductor tal como en una atmósfera de HNX, y/o v) el enfriamiento se realiza preferiblemente por medio de enfriamiento con agua, mediante el uso de toberas de pulverización (sumergidas), en donde el agua utilizada para enfriar tiene un contenido mínimo de oxígeno disuelto y tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y 80 °C, preferiblemente entre la temperatura ambiente y 60 °C, mientras el sustrato se mantiene con la capa o capas de aleación de hierro-estaño protegidas del oxígeno al mantener una atmósfera de gas inerte o reductor, tal como gas HNX, antes de enfriar.

En una realización de la invención, el peso del revestimiento de la capa o capas de estaño sobre uno o ambos lados del sustrato es como máximo de 1.000 mg/m<sup>2</sup>, preferiblemente de al menos 100 y/o como máximo 600 mg/m<sup>2</sup> de superficie de sustrato. Este espesor proporciona una protección adecuada y mantiene limitada la cantidad de estaño utilizado.

En una realización, el revestimiento de polímero termoplástico es un sistema de revestimiento de polímero que comprende una o más capas que comprende el uso de resinas termoplásticas tal como poliésteres o poliolefinas, pero pueden también incluir resinas acrílicas, poliamidas, poli(cloruro de vinilo), resinas de fluorocarbonos, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas de ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados, y/o copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos. Para mayor claridad:

- Poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico y ácido ciclohexano-dicarboxílico. Ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexano-dimetanol, neopentilglicol etc. Pueden usarse juntos más de dos tipos de ácido dicarboxílico o glicol.
- Poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- Resinas acrílicas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster del ácido metacrílico o acrilamida.

- Resinas de poliamida incluyen, por ejemplo los llamados Nilón 6, Nilón 66, Nilón 46, Nilón 610 y Nilón 11.
  - Poli(cloruro de vinilo) incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo, con etileno o acetato de vinilo.
  - Resinas de fluorocarbonos incluyen, por ejemplo polietileno tetrafluorado, polietileno trifluorado monoclorado, resina de etileno-propileno hexafluorado, poli(fluoruro de vinilo) y poli(fluoruro de vinilideno).
- 5
- Polímeros funcionalizados, por ejemplo mediante injerto de anhídrido maleico, incluyen, por ejemplo, polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificados y acetatos de vinil-etileno modificados.

10 Pueden usarse mezclas de dos o más resinas. Además, la resina puede ser mezclada con antioxidante, termoestabilizadores, absorbente de UV, plastificante, pigmento, agente de nucleación, agente antiestático, agente de desmoldeo, agente antibloqueante, etc. El uso de tales sistemas de revestimiento de polímero termoplástico ha mostrado que proporciona un excelente comportamiento en la fabricación de latas y en el uso de la lata, tal como el tiempo de almacenamiento.

15 En una realización de la invención, sobre la capa de aleación de hierro-estaño se aplica una capa de revestimiento adicional antes del procedimiento con revestimiento de polímero, con la intención de reducir la sensibilidad a picaduras de corrosión del sustrato revestido con la aleación de FeSn, mientras se mantiene una excelente adherencia a los revestimientos orgánicos aplicados adicionalmente.

20 En una realización de la invención, el revestimiento adicional consiste en una capa de revestimiento de Cr-CrOx, que se deposita sobre la capa de aleación de hierro-estaño antes del procedimiento de revestimiento de polímero. Esta capa de revestimiento de Cr-CrOx se puede aplicar utilizando el procedimiento utilizado para producir Aceros Revestidos Electrolíticamente con Cromo (conocidos también como ECCS). Este procedimiento se basa en las soluciones de enchapado que utilizan cromo hexavalente.

25 El cromo hexavalente se considera hoy en día una sustancia peligrosa que es potencialmente dañina para el medio ambiente y constituye un riesgo en materia de seguridad de los trabajadores. Por lo tanto, es un incentivo desarrollar revestimientos metálicos alternativos que puedan reemplazar a la hojalata convencional y a los ECCS, sin la necesidad de recurrir al uso de cromo hexavalente durante la fabricación y reducir al mínimo, o incluso eliminar, el uso de estaño por razones económicas. Así, por lo tanto, los autores de la invención encontraron que es particularmente ventajoso producir la capa de revestimiento de Cr-CrOx depositando la capa de Cr-CrOx en una sola etapa de enchapado a partir de una solución de enchapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal opcional mejoradora de la conductividad, un despolarizador opcional, un tensoactivo opcional y al que puede añadirse un ácido o una base para ajustar el pH como se describe en la EP12162415.9 en tramitación junto con la presente que se incorpora en el presente documento por referencia. Los autores de la invención encontraron que una solución de enchapado de cromo trivalente, en donde el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal mejoradora de la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro, preferiblemente en donde el catión en el agente quelante, en la sal mejoradora de la conductividad y en el despolarizador es potasio, es particularmente eficaz en la aplicación de una capa de Cr-CrOx en una etapa del procedimiento.

40 Se encontró que un revestimiento de Cr-CrOx producido a partir de un procedimiento de electrodeposición basado en cromo trivalente proporciona una excelente capa de protección sobre un revestimiento de aleación de FeSn. No sólo es la actividad electro-catalítica de la capa subyacente de aleación de FeSn eficazmente suprimida, la capa de revestimiento Cr-CrOx también proporciona una excelente adherencia a los revestimientos orgánicos. El material según la invención puede usarse para reemplazar los ECCS en las mismas aplicaciones, ya que tienen características de producto similares (excelente adherencia para los revestimientos orgánicos y retención de la integridad del revestimiento a temperaturas que superan la temperatura de fusión del estaño). Además, se encontró que el material según la invención era soldable donde los ECCS no lo eran.

45 Después de que el sustrato está provisto de la capa de revestimiento de aleación de FeSn, la superficie puede activarse opcionalmente sumergiendo el material en una solución de ácido sulfúrico, normalmente unos pocos segundos en una solución que contiene 50 g/l de ácido sulfúrico, y seguido por un enjuagado con agua antes de la aplicación del revestimiento de Cr-CrOx.

50 En una realización de la invención, el peso inicial de revestimiento de estaño, antes del recocido para formar la capa de la aleación de hierro-estaño es como máximo de 1.000 mg/m<sup>2</sup>, preferiblemente, entre 100 y 600 mg/m<sup>2</sup> de sustrato, y/o en donde la capa de cromo metálico-óxido de cromo contiene, preferiblemente, un contenido total de cromo de al menos 20 mg de Cr/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de al menos 40 mg de Cr/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente de al menos 60 mg de Cr/m<sup>2</sup> y/o preferiblemente como máximo 140 mg de Cr/m<sup>2</sup>, más preferiblemente como máximo 90 mg de Cr/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente como máximo de 80 mg de Cr/m<sup>2</sup>.

55 Los autores de la invención encontraron que a partir de un espesor del revestimiento de Cr-CrOx de  $\geq 20$  mg de Cr/m<sup>2</sup> ya da como resultado una mejora significativa en comparación con las muestras sin un revestimiento de transformación de Cr-CrOx y que a partir de un espesor de aproximadamente 60 mg de Cr/m<sup>2</sup> el comportamiento ya

es idéntico al de los productos que se comercializan actualmente que son producidos utilizando soluciones basadas en Cr(VI).

El revestimiento de Cr-CrOx según la invención proporciona una excelente adherencia a los revestimientos orgánicos tales como lacas y capas de revestimiento termoplástico.

- 5 En una realización de la invención, la composición del electrolito utilizado para la deposición de Cr-CrOx era: 120 g/l de sulfato básico de cromo, 250 g/l de cloruro de potasio, 15 g/l de bromuro de potasio y 51 g/l de formiato de potasio. El pH se ajustó a valores entre 2,3 y 2,8 medido a 25 °C por la adición de ácido sulfúrico.

10 Sorprendentemente, se encontró que es posible electrodepositar una capa de revestimiento de cromo metálico-óxido de cromo a partir de este electrolito en una sola etapa del procedimiento. De la técnica anterior, se deduce que la adición de un agente tampón al electrolito, como p. ej., ácido bórico, se considera necesario para que tenga lugar la electrodeposición de cromo metálico. Además, se ha informado que no es posible depositar cromo metálico y óxido de cromo a partir del mismo electrolito, debido a este efecto tampón (al ser un agente tampón requerido para la electrodeposición del cromo metálico pero que excluye la formación de óxidos de cromo, y viceversa). Sin embargo, se encontró que no se necesitaba dicha adición de un agente tampón para depositar cromo metálico, siempre que se aplicara una densidad de corriente catódica suficientemente alta.

15 Se cree que debe superarse un cierto valor umbral de la densidad de corriente para que la electrodeposición de cromo metálico se produzca, que va estrechamente vinculada al pH en la superficie de la banda alcanzando ciertos valores como resultado del desprendimiento de gas hidrógeno y el equilibrio de varios complejos de polihidroxidos de cromo (quelados). Se encontró que después de cruzar este valor umbral de la densidad de corriente, la electrodeposición de la capa de revestimiento de cromo metálico-óxido de cromo aumenta de forma prácticamente lineal con el aumento de la densidad de corriente, como se observa con la electrodeposición de metales convencional, según la ley de Faraday. La densidad de corriente umbral está estrechamente vinculada a las condiciones de transferencia de masa en la superficie de la banda: se observó que este valor umbral aumenta al aumentar las velocidades de transferencia de masa. Este fenómeno puede explicarse por los cambios en los valores de pH en la superficie de la banda: al aumentar las velocidades de transferencia de masa el suministro de iones hidronio a la superficie de la banda se incrementa, lo que exige aumentar la densidad de corriente catódica para mantener un nivel de pH específico (obviamente mayor que el pH en masa) en la superficie de la banda en condiciones de procedimiento en estado estacionario. La validez de esta hipótesis se apoya en los resultados obtenidos de los experimentos en los que el pH del electrolito en masa variaba entre un valor de 2,5 y 2,8: el valor umbral para la densidad de corriente disminuye con el aumento de valor del pH.

20 Respecto al procedimiento de electrodeposición de revestimientos de Cr-CrOx de electrolitos basados en cromo trivalente, es importante impedir/minimizar la oxidación de cromo trivalente a su estado hexavalente en el ánodo. Materiales de ánodo adecuados consisten en grafito, titanio platinado y titanio provisto con un revestimiento de óxido metálico mixto que contiene óxido de iridio y óxido de tántalo. En una realización preferida el ánodo consiste en un ánodo de titanio platinado.

25 En una realización la capa de difusión de hierro-estaño está provista de una capa de estaño metálico antes de la aplicación del revestimiento de cromo metálico-óxido de cromo, opcionalmente en donde la capa de estaño se ha sometido a reflujo posteriormente antes de la aplicación del revestimiento de cromo metálico-óxido de cromo. Antes de la electro-deposición de la capa de estaño metálico sobre el revestimiento de aleación de FeSn, la superficie de FeSn se activa opcionalmente sumergiendo por inmersión del material en una solución de ácido sulfúrico normalmente unos pocos segundos en una solución que contiene 50 g/l de ácido sulfúrico, y seguido por un aclarado con agua. Antes de la posterior electro-deposición del revestimiento de Cr-CrOx sobre el revestimiento de estaño metálico (refluído), la superficie de estaño es, opcionalmente, pre-tratada sumergiendo el material en una solución de carbonato de sodio y aplicando una corriente catódica a una densidad de corriente de 0,8 A/dm<sup>2</sup> durante un corto período de tiempo, normalmente 1 segundo.

30 En una realización de la invención, el sustrato para aplicaciones de envasado que se reviste con una capa de aleación de hierro-estaño que comprende las cantidades mencionadas de FeSn (50 % at. de hierro y 50 % at. de estaño) está provisto de una capa de estaño antes de la aplicación de cualquier capa de revestimiento adicional, opcionalmente en donde la capa de estaño era refluída posteriormente antes de la aplicación de este tipo de capa de revestimiento adicional. Así, en estas realizaciones, una capa de estaño adicional, refluída o no, se proporciona entre la capa de aleación de hierro-estaño y la capa de revestimiento adicional. Los beneficios de añadir una capa de estaño adicional son la posibilidad de cambiar las propiedades ópticas del producto y mejorar la resistencia a la corrosión del material. Añadiendo una capa adicional, que consiste en estaño metálico no aleado, se obtiene un sustrato con un color mucho más claro (es decir, un valor L superior), que puede ser importante con fines decorativos. Por otra parte, la presencia de una capa delgada (p. ej., normalmente 0,3-0,6 g de Sn/m<sup>2</sup>) de estaño metálico no aleado mejora la resistencia del material a la corrosión. Por fusión momentánea de este producto puede aumentarse también el brillo del material revestido, al disminuir la rugosidad de la superficie del sustrato revestido, mientras que esto también contribuye mejorando incluso, adicionalmente, la resistencia a la corrosión a través de la disminución de la porosidad de la capa de estaño adicional y la formación de una aleación de hierro-estaño adicional, FeSn<sub>2</sub>, entre el FeSn y las capas de estaño metálico no aleado. En el caso de que la capa de hierro-

estaño esté provista de una capa de estaño adicional después del recocido de difusión debería señalarse que la presencia de estaño metálico no aleado significa que esta capa puede iniciar la fusión a  $T \geq 232$  °C (es decir, la temperatura de fusión del estaño), haciendo esta realización no adecuada para la laminación con polímeros que requieran el uso de temperaturas superiores a 232 °C durante el procedimiento, tal como el PET.

5 Según un segundo aspecto, la invención es también realizada en el sustrato de acero revestido para aplicaciones de envasado que comprende

- un sustrato de acero, de simple rebajado, recocido de recristalización (chapa negra SR), que está opcionalmente templado por laminación en frío, o

10 - un sustrato de acero de doble rebajado que se sometió a recocido de recristalización entre el primero y el segundo tratamiento de laminación en frío (chapa negra DR);

provisto en uno o ambos lados con una capa de aleación de hierro y estaño que contiene, al menos, un 80 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % at. de hierro y 50 % at. de estaño) en donde se produjo la capa de aleación de hierro-estaño proporcionando al sustrato en uno o ambos de dichos sustratos una capa de estaño seguido de una etapa de recocido a una temperatura  $T_a$  de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para formar la capa de aleación de hierro-estaño y provisto de una capa de revestimiento de polímero sobre una o ambas superficies en donde el sustrato revestido con polímero se somete a una pequeña deformación plástica templando por laminación en frío o haciendo pasar el material a través de una aplanadora de estirado.

15 Las realizaciones preferidas se proporcionan en las reivindicaciones independientes. Las condiciones del procedimiento preferidas se explican en lo que antecede donde se elucidan las reivindicaciones del procedimiento.  
20 La invención se explica ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos y figuras no limitativos.

La Figura 1 muestra una curva de esfuerzo-deformación de sustrato de acero estándar revestido con PET y

25 La figura 2 muestra el mismo después de someter el sustrato de acero estándar revestido con PET a una disminución del 1 % en el templado por laminación en frío. La figura 3 muestra una curva de esfuerzo-deformación de un sustrato de acero después de ser expuesto a dos tratamientos térmicos secuenciales que simulan el recocido de difusión y la laminación térmica y la Figura 4 muestra el mismo después de una disminución del 1 % en el templado por laminación en frío. La figura 1 muestra que la aplicación de un revestimiento de polímero sobre un material SR-CA ya templado por laminación en frío da como resultado un alargamiento en el límite de fluencia ((YPE) es decir, un sustrato envejecido), cuyo YPE puede ser eliminado por  
30 un segundo templado por laminación en frío (Figura 2).

35 La Figura 3 muestra lo que sucede si el sustrato recocido de difusión es revestido con un revestimiento de polímero y después, posteriormente, templado por laminación en frío: sin YPE. En otras palabras: sólo el templado por laminación en frío (o estiramiento) del producto revestido con polímero da como resultado un material sin YPE. El templado por laminación en frío solo antes de revestir el polímero no da como resultado un material sin YPE. Este sustrato sin YPE no es susceptible al agrietamiento por esfuerzo ambiental, mientras que el sustrato que tiene YPE es susceptible al agrietamiento por esfuerzo ambiental.

40 Ejemplo 1: Una película de PET se aplicó por laminación térmica a un sustrato de acero estándar de envasado (TH340, acero bajo en carbono SR recocido en continuo) provisto de un revestimiento metálico de ECCS estándar. Estos materiales de chapa plana revestidos con polímero eran posteriormente deformados bien por ahuecamiento de Erichsen o sometiendo el material a una prueba Gardner de impacto por caída de dardo. Algunas de las chapas se introdujeron en un laminador de temple de laboratorio, rebajando el espesor del material en un 1 %, antes de aplicar la deformación antes mencionada.

45 Para los laminados de polímero-acero que no reciben un rebajado por el laminador de temple, después de la deformación no se observó visualmente ninguna grieta en el revestimiento, incluso a deformaciones bastante grandes como en una copa Erichsen de 6 mm. Cuando estas muestras deformadas quedaron expuestas al aire, se desarrolló una pequeña cantidad de agrietamiento por esfuerzo durante un período de días. Cuando estas muestras se expusieron a un lubricante o cera, se desarrollaron grietas por esfuerzo en cuestión de minutos y continuaron creciendo durante varias horas. Cuando estas muestras se expusieron a etanol, se observó inmediatamente un extenso agrietamiento por esfuerzo que no se desarrolló más con el tiempo. Por ello, el comportamiento observado era un verdadero fenómeno de agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESC) que surge de una combinación de esfuerzos mecánicos y de contacto con productos químicos, donde algunos productos químicos son mucho más agresivos que otros.

55 Durante los experimentos se observó que la deformación en una copa Erichsen no es homogénea pero muestra líneas de Lüders, en particular en zonas que se deforman libremente no soportadas por el penetrador. El agrietamiento por esfuerzo del revestimiento parece desarrollarse principalmente en esas áreas.

Se encontró que las muestras que habían recibido una disminución del 1 % con el laminador de temple antes de la deformación no desarrollaron líneas de Lüders durante el ahuecamiento de Erichsen y no mostraban señales de



agrietamiento por esfuerzo ambiental después de la exposición a etanol.

5 Las curvas de esfuerzo-deformación de las chapas de acero revestidas con PET con y sin el tratamiento del laminador de temple se muestran en las Figuras 1 y 2. Estas Figuras muestran claramente que el alargamiento en el límite de fluencia se suprime eficazmente mediante esta operación de estirado, respaldado por la observación de que no se encontró formación de líneas de Lüders en los especímenes que recibieron la disminución del 1 %.

Estos resultados demuestran que el ESC del acero revestido con PET se puede suprimir y/o eliminar siempre que el material esté sustancialmente libre de alargamiento en el límite de fluencia.

10 Este primer ejemplo se centra en contrarrestar los efectos del envejecimiento del material debido a un tratamiento térmico asociado con aplicar una película de PET mediante laminación térmica. Sin embargo, los autores de la invención encontraron que también es posible contrarrestar los efectos de envejecimiento del material de los sucesivos tratamientos térmicos a los que el sustrato de acero puede llegar a exponerse durante la aplicación consecutiva de procedimientos de revestimiento, como se demuestra en el ejemplo 2.

15 Ejemplo 2: Un sustrato de acero estándar de envasado (TH340, acero bajo en carbono recocido en continuo, C = 0,045 %) se expuso a dos tratamientos de calor secuenciales (a los que el material estaría expuesto en el momento de fabricar un material de acero con revestimiento termoplástico, en el que el sustrato de acero se proporciona con una capa de un revestimiento de aleación de FeSn y un revestimiento de Cr-CrOx antes de la aplicación de un revestimiento termoplástico). El revestimiento de Cr-CrOx se aplicó a partir de la solución de enchapado de cromo trivalente como se ha descrito en lo que antecede.

20 Durante el procedimiento de recocido de difusión, la muestra se calentó a una temperatura de 600 °C, aplicando una velocidad de calentamiento de 100 °C/s, se mantuvo a 600 °C durante 2 segundos, se enfrió de nuevo a temperatura ambiente soplando gas nitrógeno, aplicando una velocidad de enfriamiento de 100 °C/s (es decir, T<sub>a</sub> 600 °C, t<sub>a</sub> 2s), seguido de laminado térmico estándar de una película de PET, que incluye precalentar el acero hasta una temperatura de 220 °C para lograr un sellado/unión térmica de la película de PET, seguido del calentamiento posterior del sustrato hasta una temperatura que excede de 250 °C (superior a la temperatura de fusión del PET) para modificar las propiedades de la película.

30 Algunas de las chapas así preparadas se introdujeron en un laminador de temple de laboratorio que disminuyó el espesor del material en un 1 %. Las curvas esfuerzo-deformación se obtuvieron a partir de muestras estando (figura 3) y no estando (figura 4) expuestas a este tratamiento de temple por laminación en frío. Estos resultados demuestran claramente que es posible contrarrestar satisfactoriamente los efectos del envejecimiento del material causados al exponer el sustrato de acero en masa a los sucesivos tratamientos térmicos asociados con el recocido de difusión y el laminado térmico. Los resultados en relación con ESC eran similares a las muestras del Ejemplo 1. Para los aceros ELC y ULC que son susceptibles de envejecimiento son de esperar resultados similares.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para fabricar un sustrato de acero revestido con polímero para aplicaciones de envasado, que comprende las etapas de:

- proporcionar:

- 5           o un sustrato de acero de simple rebajado, o
- o un sustrato de acero de doble rebajado que se sometió a un recocido de recristalización entre la primera y la segunda etapas de laminación en frío;

- 10       • electrodepositar una capa de estaño en uno o ambos lados del sustrato de acero de simple rebajado o de doble rebajado para producir un sustrato de acero revestido con estaño;

- 15       • recocer el sustrato de acero revestido con estaño a una temperatura  $T_a$  de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para transformar la capa de estaño en una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 80 por ciento en peso ( % en peso) de FeSn (50 % de hierro y 50 % de estaño);

- 20       • enfriar rápidamente el sustrato revestido de aleación de hierro-estaño;

- 20       • proporcionar el sustrato revestido de aleación de hierro-estaño con una capa de revestimiento de polímero en uno o en ambos lados en donde se calienta el sustrato durante el procedimiento de revestimiento de polímero;

- 25       • someter el sustrato a una operación de estirado en cualquier momento después del procedimiento de revestimiento con polímero en donde la operación de estirado se logra:

- a. pasando el material a través de un laminador de temple y aplicar una reducción del espesor entre 0-3 %, preferiblemente al menos 0,2 %; o

- 25           b. pasando el material a través de una aplanadora por estirado.

2. Procedimiento para producir un sustrato revestido para aplicaciones de envasado según la reivindicación 1, en donde la capa de aleación de hierro-estaño contiene al menos 85 % en peso de FeSn, preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso.

30 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el recocido se realiza en una atmósfera de gas reductor, tal como HNX, mientras se mantiene el sustrato revestido en una atmósfera de gas reductor o inerte antes de enfriar utilizando un medio de refrigeración no oxidante o ligeramente oxidante, para obtener un óxido robusto y estable en la superficie.

35 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el enfriamiento rápido se consigue por medio de enfriamiento con agua, en donde el agua utilizada para enfriar tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y 80 °C, preferiblemente entre la temperatura ambiente y 60 °C, y en donde el procedimiento de enfriamiento está diseñado de tal manera que crea y mantiene una velocidad de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la banda.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde:

- 40       • el procedimiento de recocido comprende
  - o el uso de una unidad de calentamiento capaz de generar una velocidad de calentamiento que excede preferiblemente de 300 °C/s, como una unidad de calentamiento inductivo, en una atmósfera que contiene hidrógeno tal como HNX, y/o

- 45           o seguido de una impregnación térmica que se mantiene a la temperatura de recocido para homogeneizar la distribución de temperatura a través del ancho de la banda, y/o

- el procedimiento de recocido es seguido directamente por el enfriamiento rápido a una velocidad de enfriamiento de al menos 100 °C/s, y/o

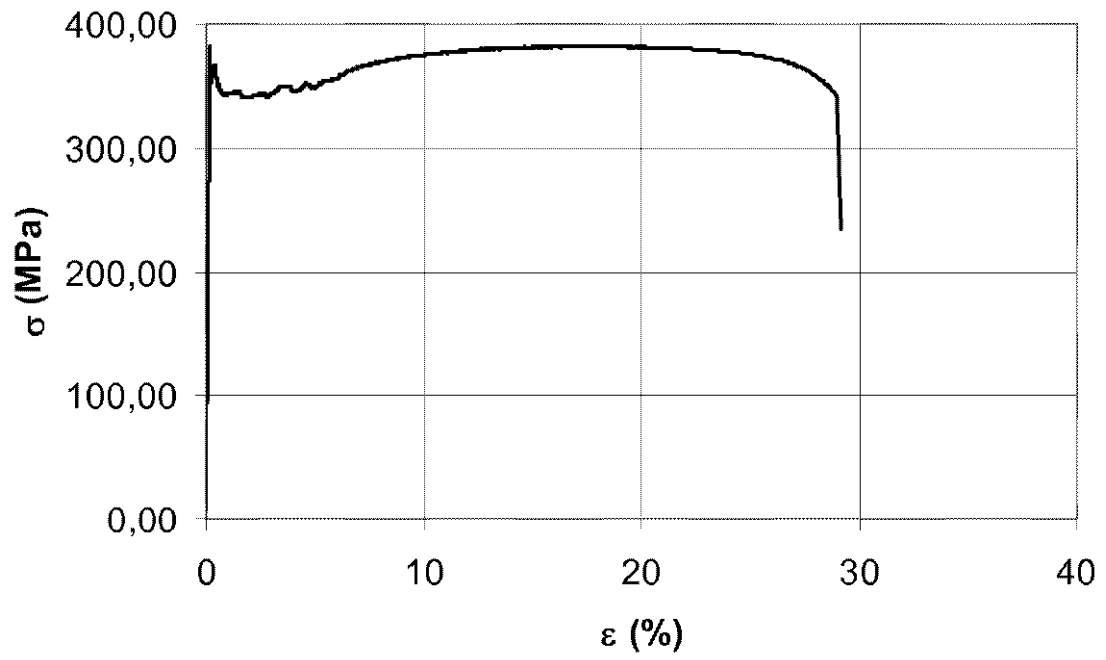
- 50       • en donde el enfriamiento se realiza preferiblemente en una atmósfera de gas reductor tal como en una atmósfera de HNX, y/o

- 55       • el enfriamiento se realiza preferiblemente por medio de enfriamiento con agua, mediante el uso de toberas de pulverización (sumergidas), en donde el agua utilizada para enfriar tiene un contenido mínimo de oxígeno disuelto y tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y 60 °C, mientras el sustrato se mantiene con la

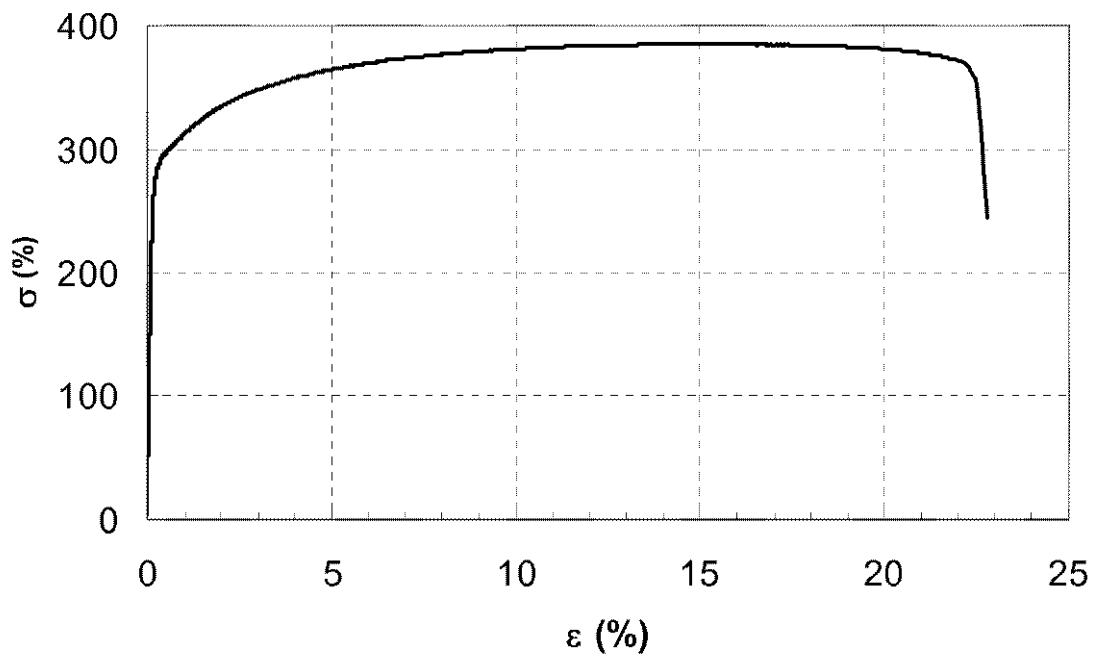
capa o capas de aleación de hierro-estaño protegidas del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reductor, tal como gas HNX, antes de enfriar.

- 5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el peso del revestimiento de la capa o capas de estaño sobre uno o ambos lados del sustrato es como máximo de 1.000 mg/m<sup>2</sup>, preferiblemente de al menos 100 y/o como máximo de 600 mg/m<sup>2</sup> de superficie del sustrato.
- 10 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sustrato revestido se proporciona además con un revestimiento orgánico que consiste en un revestimiento de polímero termoplástico de una o múltiples capas en donde, preferiblemente, el revestimiento de polímero termoplástico es un sistema de revestimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tal como poliésteres o poliolefinas, resinas acrílicas, poliamidas, poli(cloruro de vinilo), resinas de fluorocarbonos, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas de ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o copolímeros de los mismos; y o mezclas de los mismos.
- 15 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde sobre la capa de aleación de hierro-estaño se aplica un revestimiento adicional antes del procedimiento de revestimiento con polímero, con la intención de reducir la sensibilidad a la corrosión por picaduras del sustrato revestido, mientras retiene una excelente adherencia para revestimientos orgánicos aplicados adicionalmente, en donde una capa de estaño se deposita opcionalmente sobre la capa de hierro-estaño antes de la aplicación de cualquier capa de revestimiento adicional y en donde esta capa de estaño se hace refluir opcionalmente, posteriormente, antes de la aplicación de la capa de revestimiento adicional.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde el revestimiento adicional consiste en una capa de revestimiento de Cr-CrOx, que se deposita sobre la capa de aleación de hierro-estaño antes del procedimiento de revestimiento del polímero.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde la capa de Cr-CrOx se deposita en una etapa de enchapado a partir de una solución de enchapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal opcional mejoradora de la conductividad, un despolarizador opcional, un tensioactivo opcional y al que puede añadirse un ácido o una base para ajustar el pH.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal mejoradora de la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro, preferiblemente en donde el catión, en el agente quelante, en la sal mejoradora de la conductividad y en el despolarizador, es potasio.
12. Sustrato de acero revestido para aplicaciones de envasado que comprende:
- un sustrato de acero de simple rebajado recocido de recristalización (chapa negra SR) que, opcionalmente, se temple por laminación en frío, o
  - 35 - un sustrato de acero de doble rebajado que se sometió a un recocido de recristalización entre el primero y el segundo tratamiento de laminación en frío (chapa negra DR);
- provisto en uno o ambos lados con una capa de aleación de hierro y estaño que contiene, al menos, un 80 por ciento en peso ( % en peso) de FeSn (50 % at. de hierro y 50 % at. de estaño) en donde la capa de aleación de hierro-estaño se produjo proporcionando el sustrato en uno o en ambos de dichos sustratos una capa de estaño seguido de una etapa de recocido a una temperatura T<sub>a</sub> de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido t<sub>a</sub> para formar la capa de aleación de hierro-estaño y provisto de una capa de revestimiento de polímero sobre una o ambas superficies en donde se calienta el sustrato durante el procedimiento de revestimiento de polímero y en donde el sustrato revestido con polímero se somete a una pequeña deformación plástica templando por laminación en frío o haciendo pasar el material a través de una aplanadora de estirado.
- 40 13. Sustrato de acero revestido para aplicaciones de envasado según la reivindicación 12, en donde la capa de revestimiento de polímero comprende una o más capas que comprenden resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, resinas acrílicas, poliamidas, poli(cloruro de vinilo), resinas de fluorocarbonos, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas de ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o copolímeros de los mismos; y o mezclas de los mismos.
- 45 14. Sustrato de acero revestido para aplicaciones de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde una capa de revestimiento adicional está presente en uno o ambos lados sobre la capa de aleación de hierro-estaño bajo el revestimiento de polímero, con la intención de disminuir la sensibilidad a la corrosión por picadura del sustrato revestido, mientras retiene una excelente adherencia a los revestimientos orgánicos aplicados adicionalmente.
- 50 15. Sustrato de acero revestido para aplicaciones de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la capa de revestimiento adicional es una capa de revestimiento de Cr-CrOx en uno o ambos lados,

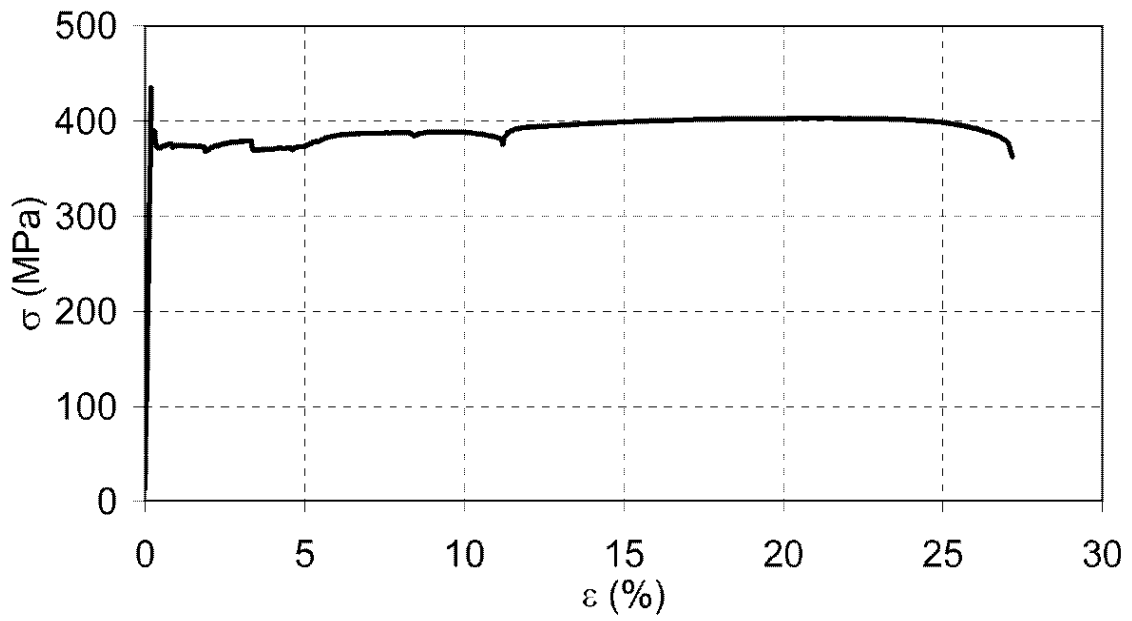
habiendo sido producido dicho revestimiento de Cr-CrOx, preferiblemente, a partir de una solución de electrodeposición de cromo trivalente.



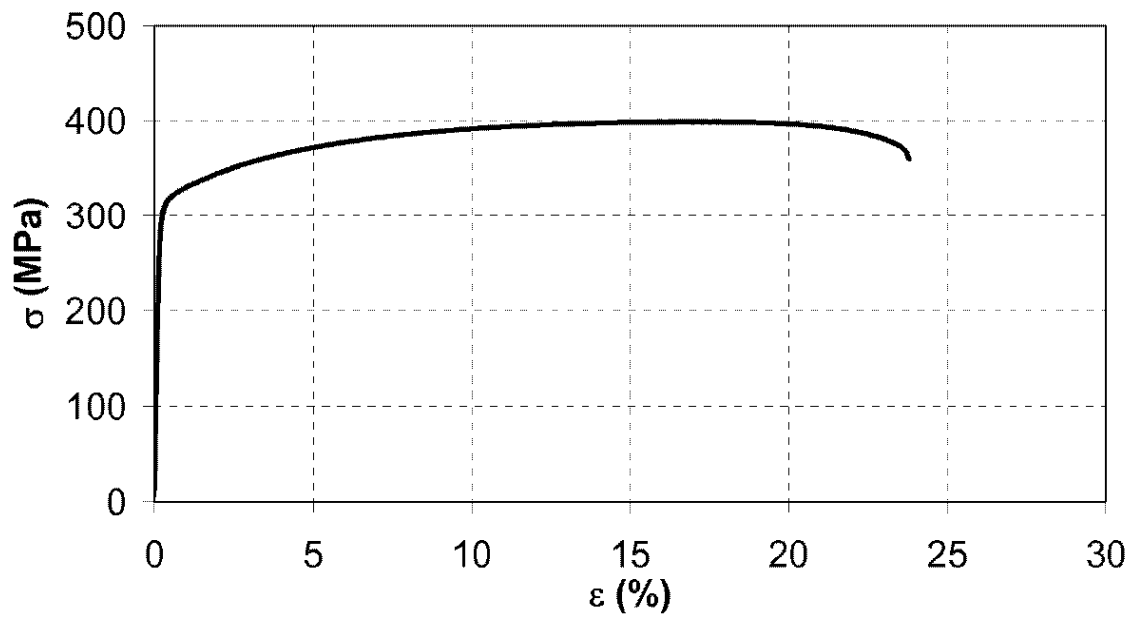
**FIGURA 1**



**FIGURA 2**



**FIGURA 3**



**FIGURA 4**