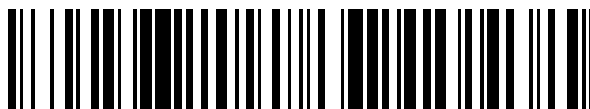


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 633**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 7/16 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
B21D 22/20 (2006.01)
B21D 51/26 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013** **PCT/EP2013/073324**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014** **WO14072443**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013** **E 13788983 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2917383**

54 Título: **Tratamiento previo de latas para la adherencia de barniz mejorada**

30 Prioridad:

08.11.2012 DE 102012220384

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.04.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG&CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

RIESOP, JÖRG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Marta

ES 2 608 633 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

Tratamiento previo de latas para la adherencia de barniz mejorada

5 La presente invención se refiere al uso de una composición acuosa para el tratamiento previo de chapas de lata en cuyo desarrollo se forma una capa de conversión inorgánica-orgánica, que provoca como tal un comportamiento de deslizamiento excelente de las chapas de lata conformadas y ofrece, además, una base de adherencia excelente para un barnizado subsiguiente. La invención abarca, a este respecto, un procedimiento en el que la chapa de lata sometida a embutición profunda hasta dar cilindro de lata semiabierto se pone en contacto antes de otros
10 procedimientos de transformación con una composición ácida acuosa, que contiene compuestos solubles en agua inorgánicos de los elementos Zr, Ti, Si, Hf o Ce, polímeros solubles en agua con grupos carboxilo o grupos hidroxilo así como una cera dispersada. Pueden tratarse previamente tanto las superficies exteriores como las interiores de cilindros de lata metálicos en el procedimiento de acuerdo con la invención. Además, la invención se refiere a una composición ácida acuosa especialmente adecuada en el procedimiento de tratamiento previo que contiene
15 polímeros solubles en agua seleccionados de productos de condensación de glicolurilo y aldehídos. Por lo demás, se describe un procedimiento de producción para cilindros de lata que comprende el tratamiento previo de acuerdo con la invención.

Las latas de acero estañado (hojalata) así como de aluminio (o de aleaciones de aluminio, que a continuación por motivos de simplicidad se engloba en "aluminio") y de acero están muy extendidos para la conservación de alimentos y, en particular, de bebidas. En el procedimiento de la producción de latas, tras la embutición profunda de la chapa de lata hasta dar un cilindro de lata estos se desengrasan, lavan y se tratan previamente habitualmente de manera que se protegen frente a la corrosión, para lo que están comercialmente disponibles, por ejemplo, soluciones de pasivación y detergentes ácidos o alcalinos. Al menos las soluciones de limpieza tienen que presentar
20 una capacidad de solubilidad suficiente para los metales en cuestión para eliminar de manera eficaz marcas de metal de las latas. Debido a la acción limpiadora del decapado se raspa la superficie de lata habitualmente ya en tal medida que también en caso de un tratamiento previo posterior que protege frente a la corrosión por medio de soluciones de pasivación sigue existiendo una cierta rugosidad de superficie. Esta rugosidad de la superficie lateral exterior de las latas cilíndricas condiciona que se aumente el rozamiento entre latas que se tocan y entre latas y
25 dispositivos para el alojamiento y para la modificación adicional de los cilindros de lata. Este rozamiento provoca en caso de devolución de las latas de una etapa de elaboración a la siguiente regularmente la pérdida de velocidad de transporte y de procedimiento, por ejemplo debido a tiempos de parada especialmente en puntos donde se forma debido al aislamiento de las latas una retención de latas, o debido a un retardo de los procedimientos de alojamiento y modificación de cilindros de lata en las etapas de procedimiento posteriores hasta la terminación de la lata de bebida. Como se reduce de esta manera la capacidad de la instalación de producción, se ha intentado condicionar las superficies de lata de tal modo que el rozamiento entre latas que se tocan sea lo más pequeño posible. Con este fin se dotan los cilindros de lata de un revestimiento que disminuye el rozamiento, que se aplican habitualmente en uno de los enjuagues posteriores que condicionan el tratamiento previo que protege frente a la corrosión. En esta etapa de enjuague se humedece el cilindro de lata con una solución la mayoría de las veces acuosa de agentes
30 tensoactivos especiales y/o sustancias orgánicas que aumentan las propiedades de deslizamiento de la superficie de metal. Las sustancias de este tipo se denominan en el estado de la técnica de la producción de latas como "mobility enhancer" (realizador de movilidad). El tratamiento previo de las chapas de lata sometidos embutición profunda hasta dar el cilindro de lata comprende, por tanto, habitualmente varias etapas de tratamiento químico por vía húmeda, de modo que además del desengrase o la limpieza y el tratamiento previo que protege frente a la
35 corrosión también se lleva a cabo un condicionamiento de superficie de la superficie lateral exterior del cilindro de lata por medio de un elemento de enjuague que contiene "mobility enhancer".

No obstante, la aplicación de una capa que disminuye el rozamiento no debe conducir a que se resienta la adherencia de barnices, etiquetados u otros revestimientos aplicados para la protección frente a la corrosión y/o por motivos decorativos. En particular durante la retracción ("necking") y la conformación posterior de la rueda del borde de cilindro para dar el rebordeado no debe producirse ningún daño del barniz debido a falta de adherencia de barniz. Incluso durante este procedimiento de modificación se observan, no obstante, a menudo desprendimientos de barniz, de modo que tienen que eliminarse los cilindros de lata dañados de este modo.

55 El documento US 4.859.351 describe un condicionamiento de superficie de latas metálicas para la reducción de la resistencia al roce que contiene alcoholes, ácidos y ésteres de fosfatos solubles en agua orgánicos etoxilados, que se caracterizan por su compatibilidad con un barnizado posterior. Por el documento US 6.040.280 se desprende igualmente un condicionamiento de superficie a base de ésteres de ácido graso etoxilados y éteres de polioxialquileño para latas de aluminio que tienen un efecto ventajoso en el barnizado posterior y sigue inmediatamente a un tratamiento de conversión que contiene cromo.

Además, tiene que garantizarse durante el tratamiento de superficie y revestimiento de los cilindros de lata que dependiendo del producto de llenado de las latas se cumplan exigencias diferentes con respecto a la resistencia a la corrosión. A este respecto deben usarse solo aquellas sustancias que sean en general ecológicas y en particular
65 inofensivas desde el punto de vista de la técnica alimentaria. Esto se refiere a la selección de los componentes activos en el tratamiento de superficie a la vez que la selección del aglutinante durante el barnizado exterior e interior

del cilindro de lata y esto independientemente de si está previsto desde el punto de vista técnico solo el tratamiento de las superficies de lata exteriores, ya que por motivos de la economía de producción a menudo se trabaja en un procedimiento de pulverización en el que no puede evitarse totalmente una cierta envoltura de material en el interior del cilindro de lata.

En el estado de la técnica se conocen distintos procedimientos libres de cromo para el tratamiento previo que protege frente a la corrosión de latas metálicas, que por regla general usan ácidos inorgánicos, en particular ácidos fosfóricos, ácidos fluorhídricos u otras fuentes para fluoruro y/o fluoruros complejos y que funcionan con o sin uso adicional de polímeros orgánicos.

Por ejemplo, el documento US-A-4.992.116 describe una solución de tratamiento acuosa ácida que contiene fosfato, un ácido fluorhídrico de Zr, Ti, Hf o Si así como un compuesto de polifenol, que representa un aducto de Mannich de un amino sustituido de un polialquilenfenol o un tanino. El documento WO 2007-A-113141 desvela un procedimiento para el tratamiento de superficie de chapas de metal o de chapas de metal modificadas de aluminio con una composición acuosa que contiene el fosfato, fluoruros complejos de Zr, Ti, Hf así como opcionalmente otro componente.

El documento EP-B-8942 desvela soluciones de tratamiento, preferentemente para latas de aluminio, que contienen a) 0,5 a 10 g/l de poli(ácidos acrílicos) o un éster de los mismos y b) 0,2 a 8 g/l de al menos uno de los compuestos de ácidos hexafluorocircónicos, ácidos hexafluorotitanicos o ácidos hexafluorosilícicos.

El objetivo de la presente invención consiste ahora en poner a disposición un procedimiento para el tratamiento de superficie de latas de metal que, por un lado, presente un espectro de servicios mejorado con respecto a las diferentes exigencias mencionadas anteriormente y, por otro lado, posibilite en las menos etapas de procedimiento posible un condicionamiento correspondiente de los cilindros de lata. En particular, el comportamiento de deslizamiento y de modificación de las chapas de lata sometidas a embutición profunda hasta dar el cilindro de lata debe seguir mejorándose y al mismo tiempo facilitar una base de adherencia excelente que protege frente a la corrosión para un barniz de protección.

Este objetivo se soluciona mediante un procedimiento para el tratamiento de superficie de un cilindro de lata sometido a embutición profunda a partir de chapa de aluminio abierto por un lado en el que al menos la superficie lateral exterior del cilindro de lata se pone en contacto con una composición ácida acuosa, que contiene

- a) 0,001-1 g/l de al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce, con respecto a la totalidad de los elementos mencionados anteriormente,
- b) 0,1-50 g/l al menos una resina soluble en agua orgánica, que presenta al menos grupos carboxilo o grupos hidroxilo, ascendiendo la suma de índice de acidez e/o índice de hidroxilo de la resina respectiva a al menos 50 mg de KOH/g y
- c) 0,1-10 g/l de al menos una cera dispersada.

Un compuesto inorgánico es soluble en agua en el sentido de la presente invención cuando a una temperatura de 20 °C pueden disolverse 50 g del compuesto inorgánico en un kilogramo de agua con un valor de pH de 3 sin que se configure un cuerpo de base no soluble en la fase acuosa.

Un polímero orgánico es soluble en agua en el sentido de la presente invención cuando a una temperatura de 20 °C se disuelven 10 g del polímero en un kilogramo de agua con un valor de pH de 3 y, además, está presente una solución clara. Una solución clara está presente cuando el valor de turbidez (NTU) medido según la norma DIN ISO 7027 con una longitud de onda de 860 nm en un procedimiento de dispersión de luz a una temperatura de la solución de 20 °C por encima de un valor de 50.

El índice de acidez es de acuerdo con la invención una magnitud de medición que debe determinarse de manera experimental que es una medida para el número de los grupos ácidos libres en el polímero o en una mezcla polimérica. El índice de acidez se determina disolviendo una cantidad pesada del polímero o de la mezcla polimérica en una mezcla de disolvente de metanol y agua destilada en una relación de volumen del 3 : 1 y a continuación se valora de manera potenciométrica con 0,05 mol/l de KOH en metanol. La medición potenciométrica se efectúa con una cadena de medición de una vara (LL-Solvotrode® de la empresa Metrohm; electrólito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de acidez se corresponde, a este respecto, con la cantidad añadida de KOH por gramo de polímero o mezcla polimérica en el punto de inflexión de la curva de valoración potenciométrica.

De manera análoga se aplica de acuerdo con la invención que el índice de hidroxilo pueda determinarse como medida para el número de grupos hidroxilo libres en el polímero o en una mezcla polimérica de manera experimental mediante valoración potenciométrica. Para ello se calienta una cantidad pesada del polímero o de la mezcla polimérica en una solución de reacción de 0,1 mol/l de anhídrido del ácido ftálico en piridina a 130 °C durante 45 minutos y en primer lugar con 1,5 veces el volumen de la solución de reacción de piridina y a continuación se mezcla con 1,5 veces el volumen de la solución de reacción de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). La cantidad liberada de

ácido ftálico se valora en esta mezcla por medio de hidróxido de sodio 1 M. La medición potenciométrica se efectúa con una cadena de medición de una varilla (LL-Solvotrode® de la empresa Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de hidroxilo se corresponde, a este respecto, con la cantidad añadida de NaOH por gramo de polímero o mezcla polimérica en el punto de inflexión de la curva de valoración potenciométrica.

Con el nombre de una cera se denominan en el sentido de la presente invención sustancias orgánicas que son amasables a 20 °C, tienen una consistencia de sólida a dura frágil, presentan una estructura gruesa a finamente cristalina, tienen un color traslúcido a opaco, pero no son vidriosas, funden a más de 40 °C sin descomposición, son algo por encima del punto de fusión ligeramente líquidas (poco viscosas), presentan una consistencia y solubilidad que dependen intensamente de la temperatura así como puede pulirse aplicando una ligera presión. Si no se cumple más de una de las propiedades explicadas anteriormente, la sustancia orgánica no es una cera.

El procedimiento de acuerdo con la invención provoca en primer lugar una buena protección frente a la corrosión de las superficies exteriores del cilindro de lata y además debido a la capa de conversión orgánica-inorgánica mezclada una buena adherencia de barnizado que debido a la proporción de cera sorprendentemente no se reduce. La cera permanece, además, muy bien adherida sobre las superficies exteriores y no se elimina mediante las posteriores etapas de enjuague. La buena adherencia de la cera aumenta, a su vez, la movilidad del cilindro de lata en la elaboración industrial de latas, en particular en la terminación de etapas de elaboración individuales, ya que el rozamiento de superficies laterales que se tocan del cilindro de lata se disminuye claramente, de modo que pueden garantizarse elevadas velocidades de transporte y, con ello, también las velocidades de producción. Además, los cilindros de lata tratados previamente de acuerdo con la invención y dotados de un barniz de protección presentan un comportamiento de modificación excelente, apareciendo con menos frecuencia y en una medida mucho menor desprendimientos de barniz durante la reducción ("*necking*") en la zona de borde abierta del cilindro de lata y la conformación del mismo para el rebordeado.

El procedimiento de acuerdo con la invención es en particular ventajoso, por tanto, para la modificación en la zona de borde en el extremo abierto del cilindro de lata, comprendiendo cada modificación de este tipo, que es directamente necesaria para la producción de un compuesto del cilindro de lata con una tapa de cierre, por ejemplo la retracción del extremo abierto del cilindro de lata para la reducción del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde ("*necking*") y/o la conformación del cilindro de lata para el rebordeado.

Son de acuerdo con la invención procedimientos en los que el contenido de compuestos solubles en agua inorgánicos de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce de acuerdo con el componente a) en la composición ácida soluble en agua se sitúa en el intervalo de 0,01-1 g/l con respecto a la totalidad de los elementos mencionados previamente, descendiendo la proporción de compuestos solubles en agua inorgánicos de los elementos Zr y/o Ti a al menos 0,01 g/l, de manera especialmente preferente a al menos 0,02 g/l con respecto a la totalidad de los elementos Zr y Ti.

Además, en este contexto es preferente que los compuestos solubles en agua de acuerdo con el componente a) de la composición ácida soluble en agua en el procedimiento de acuerdo con la invención estén seleccionados de fluorocomplejos de los elementos Zr, Ti y/o Si, de manera especialmente preferente de fluorocomplejos de los elementos Zr y/o Ti.

Como fluorocomplejos en el sentido de la presente invención se entienden complejos con los elementos correspondientes metálicos o semimetálicos mencionados anteriormente que presentan al menos un átomo de flúor como ligando y están presentes en solución acuosa como aniones.

La proporción de las resinas orgánicas que deben usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente b) se sitúa en la composición ácida acuosa en el intervalo de 0,1-50 g/l, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,5-10 g/l.

La resina soluble en agua orgánica que va a usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente b) de la composición ácida acuosa está seleccionada preferentemente de polímeros o copolímeros a base de vinil éteres, alcoholes vinílicos, ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido fumárico, de poliésteres que contienen grupos hidroxilo así como de productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos, de manera especialmente preferente son resinas orgánicas que representan productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos, en particular productos de condensación de glicolurilo con aldehídos con un índice de hidroxilo de preferentemente al menos 50 mg de KOH/g. El grado de alquilación de los productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos se sitúa, a este respecto, preferentemente por debajo del 20 %, de manera especialmente preferente por debajo del 10 %. Para los productos de condensación mencionados anteriormente se aplica que se prefieren aldehídos primarios, en particular acetaldehído y formaldehído.

La cera usada en el procedimiento de acuerdo con la invención está seleccionada preferentemente de ceras sintéticas, de manera especialmente preferente de ceras de polialquileño oxidadas, de manera particularmente preferente de ceras de polietileno oxidadas. Para garantizar propiedades de deslizamiento adecuadas de las superficies laterales exteriores del cilindro de lata durante el contacto con otras latas o con herramientas de

alojamiento en la producción de latas, el contenido de ceras en la composición ácida acuosa es de al menos 0,1 g/l, de manera especialmente preferente de al menos 1 g/l, de modo que se asegura que pueda fijarse una cantidad suficiente de la cera sobre las superficies exteriores del cilindro de lata. Por motivos de la rentabilidad del procedimiento de acuerdo con la invención, la proporción de ceras en la composición ácida acuosa no es mayor de 10 g/l.

Además, es preferente que la composición ácida acuosa en el procedimiento de acuerdo con la invención contenga adicionalmente iones fosfato, preferentemente en una cantidad de al menos 0,1 g/l. El uso de fosfatos mejora las propiedades de protección frente a la corrosión de la capa de conversión orgánica-inorgánica. La proporción de iones fosfato, por motivos de la rentabilidad del procedimiento y para evitar los lodos de fosfato, preferentemente no supera los 10 g/l.

El valor de pH de la composición ácida acuosa es en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente no menor de 2, de manera especialmente preferente no menor de 3, y preferentemente no mayor de 6, de manera especialmente preferente no mayor de 5.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente inmediatamente después de la puesta en contacto con la composición ácida acuosa se efectúa una etapa de enjuague para eliminar componentes activos excedentes de la composición ácida acuosa que no están incorporados a la capa de conversión orgánica-inorgánica mezclada o adheridos a la misma.

Una etapa de enjuague en el sentido de la presente invención sirve, siempre y cuando no se determine otra cosa, exclusivamente para eliminar una película húmeda adherida sobre la superficie de lata que contiene los componentes activos de una etapa de tratamiento anterior. Una etapa de enjuague se lleva a cabo, por tanto, preferentemente con agua, presentando el agua de enjuague, preferentemente, un residuo de secado de menos de 1 g/l, de manera especialmente preferente de menos de 100 ppm, de manera particularmente preferente de menos de 10 ppm.

En el procedimiento de acuerdo con la invención siguen habitualmente otras etapas de tratamiento químicas por vía húmeda, que al fin y al cabo comprenden el revestimiento del cilindro de lata con un barniz de lata. En la aplicación del barniz de lata se diferencia en la elaboración de latas entre barnices interiores y exteriores. El procedimiento de acuerdo con la invención representa, a este respecto, un tratamiento previo adecuado que fomenta la adherencia de barniz y que protege frente a la corrosión para la aplicación tanto de barnices exteriores como interiores.

En un procedimiento preferente de acuerdo con la invención se dota de un barniz de protección, por tanto, al menos la superficie lateral exterior del cilindro de lata abierto por un lado tras la puesta en contacto con la composición ácida acuosa y, dado el caso, tras una etapa de enjuague inmediatamente posterior.

Dado que los barnices interiores de lata están a menudo en contacto con alimentos, se plantean especiales exigencias al revestimiento de las superficies interiores de lata. En el estado de la técnica tiene lugar, por ejemplo, un abandono del uso de resinas epoxídicas basadas en bisfenol A como barniz interior de lata. Así se dirigen distintas iniciativas legislativas nacionales, entre otros impulsada por la directiva de la Unión Europea 2002/72/UE, para el establecimiento de límites máximos para la migración de bisfenol A a partir de envases secundarios en alimentos. Dado que durante la aplicación de barniz sobre las superficies exteriores de lata no puede evitarse por completo desde el punto de vista de la técnica del procedimiento que el barniz pulverizado entre en la mayoría de los casos en el interior de la lata, se usan preferentemente también para el barnizado en la zona exterior de la lata barnices adecuados para alimentos. Se ha comprobado ahora que el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular también para aquellos barnices de protección cuyos agentes aglutinantes se basan en resinas de acrilato y resinas de poliéster.

En un procedimiento preferente de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie de cilindros de lata sometidos embutición profunda se dota, por tanto, al menos la superficie lateral exterior del cilindro de lata abierto por un lado de aquellos barnices de protección cuyos agentes aglutinantes están seleccionados de resinas de acrilato y/o resinas de poliéster, componiéndose las resinas de acrilato preferentemente de copolímeros de alquenos, en particular eteno, propeno, 1 buteno, 2 buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dieno, y ácidos carboxílicos α,β -insaturados, en particular ácido cinámico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Dado que en el procedimiento de acuerdo con la invención resulta un coeficiente de rozamiento de deslizamiento muy bajo sobre las superficies laterales exteriores tratadas previamente del cilindro de lata, no se permite ningún condicionamiento adicional de los cilindros de lata para la mejora de las propiedades de deslizamiento, por ejemplo mediante puesta en contacto con otros líquidos que contienen realzador de movilidad, por ejemplo cera dispersada. Un procedimiento preferente de acuerdo con la invención se caracteriza, por tanto, por que tras la puesta en contacto del cilindro de lata abierto por un lado con la composición ácida acuosa y antes de la aplicación del barniz de protección no se efectúa ninguna otra etapa de tratamiento previo de química húmeda que no sea una etapa de enjuague.

La puesta en contacto de las composiciones ácidas acuosas con las superficies laterales exteriores del cilindro de lata así como la aplicación del barniz de protección se efectúa en procedimientos de acuerdo con la invención preferentemente mediante pulverización, por ejemplo en el procedimiento al vacío. En los denominados procedimientos sin aire se atomizan sin aire los líquidos respectivos y se aplican así sobre la superficie de material.

En estos procedimientos de pulverización se aplica una cantidad predefinida del líquido, mientras que la dosis rota para la configuración de una película húmeda homogénea alrededor de su propio eje longitudinal, por medio de pistolas de pulverización.

Tras la aplicación de la película húmeda para el revestimiento con un barniz de protección se endurecen los cilindros de lata abiertos por un lado tratados de esta manera preferentemente a temperaturas en el intervalo de 120 °C a 200 °C (temperatura objetivo) hasta dar una película de barniz.

Los cilindros de lata abiertos por un lado tratados previamente de manera química por vía húmeda en un procedimiento de este tipo de acuerdo con la invención y dotados de un barniz de protección se modifican en un desarrollo posterior de la elaboración de latas habitualmente en la zona de borde abierta por un lado, a este respecto retraídos en particular para la reducción del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde ("*necking*") y conformados para dar el rebordeado.

El comportamiento de transformación mejorado y mediado debido al procedimiento de acuerdo con la invención además de la protección frente a la corrosión, la adherencia de barniz y el bajo valor de deslizamiento de los cilindros de lata se usa desde el punto de vista técnico, por tanto, solo cuando el procedimiento de modificación mencionado anteriormente sigue al tratamiento previo químico por vía húmeda de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie está caracterizado, por tanto, preferentemente por que la puesta en contacto con la composición ácida acuosa así como, dado el caso, una etapa posterior para la aplicación de un barniz de protección solo se efectúa sobre aquellos cilindros de lata abiertos por un lado que no están transformados en la zona de borde abierta por un lado, en particular en el caso en que ni estén retraídos para la reducción del diámetro del cilindro de lata ni estén conformados para dar el rebordeado. Los cilindros de lata abiertos por un lado usados en el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie están sometidos embutición profunda preferentemente a partir de hojalata, chapa de acero o chapa de aluminio.

Además, la presente invención comprende una composición ácida acuosa especialmente adecuada para el tratamiento previo químico por vía húmeda en el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie de cilindros de lata abiertos por un lado.

Una composición ácida acuosa de acuerdo con la invención de este tipo para el tratamiento de superficie de latas metálicas posee un valor de pH en el intervalo de 2 a 5 y contiene

- a) el 0,005-0,5 % en peso, preferentemente el 0,01-0,1 % en peso, de fluorocomplejos de los elementos Zr, Ti y/o Si,
- b) el 0,1-5 % en peso, preferentemente el 0,2-1 % en peso, de ceras de polialquileño oxidadas,
- c) el 0,05-3 % en peso, preferentemente el 0,1-2 % en peso, de resinas solubles en agua seleccionadas de productos de condensación de glicolurilo con aldehídos, presentando el producto de condensación preferentemente un índice de hidroxilo de al menos 50 mg de KOH/g y siendo el grado de alquilación del producto de condensación preferentemente menor de 20 %.

Para el producto de condensación se prefieren aldehídos primarios, en particular acetaldehído y formaldehído.

La composición ácida acuosa de acuerdo con la invención contiene preferentemente menos de 0,1 % en peso de polímeros orgánicos del grupo de los epóxidos, uretanos y poliésteres, preferentemente menos de 0,1 % en peso de dichos polímeros orgánicos que no representan ningún producto de condensación de glicolurilo con aldehídos.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de producción para cilindros de lata, en el que

- (A) se somete a embutición profunda una chapa redonda de una chapa de metal hasta dar un cilindro de lata abierto por un lado;
- (B) se trata previamente de manera química por vía húmeda el cilindro de lata abierto por un lado y a continuación

- se barniza con o sin etapa de enjuague intermedia, aunque preferentemente sin otras etapas de tratamiento previo químicas por vía húmeda intermedias que no sean etapas de enjuague, poniéndose en contacto en el tratamiento previo químico por vía húmeda al menos la superficie lateral exterior del cilindro de lata con una composición ácida acuosa que contiene

- a) al menos un compuesto soluble en agua inorgánico de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce;
- b) al menos un polímero soluble en agua orgánico que presenta al menos grupos carboxilo o grupos hidroxilo,

ascendiendo la suma de índice de acidez e/o índice de hidroxilo a al menos 50 mg de KOH/g y
c) al menos una cera dispersada;

- 5 (C) retrayéndose el cilindro de lata tratado previamente de manera química por vía húmeda y barnizado para la reducción del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde abierta por un lado y/o conformándose en la zona de borde abierta por un lado para dar el rebordeado.

10 Tras la embutición profunda de la chapa redonda hasta dar cilindros de lata abiertos por un lado se efectúa preferentemente una etapa de limpieza para la eliminación de líquidos de procesamiento de metal.

15 Para el tratamiento previo químico por vía húmeda usado en el procedimiento de acuerdo con la invención de producción para cilindros de lata y el posterior barnizado con un barniz de protección se aplican los mismos ejemplos de realización preferentes que se describieron anteriormente para el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie. Lo mismo se aplica para los procedimientos para la puesta en contacto de las composiciones en el tratamiento previo y el barnizado de los cilindros de lata y la selección de material de las chapas metálicas.

Ejemplos de realización:

- 20 Como receta básica para el tratamiento previo de latas de aluminio (EN AW-3104) se usó una solución de tratamiento ácida acuosa con la siguiente composición:

25 50 ppm de Zr de H_2ZrF_6
40 ppm de B de ácido de boro
80 ppm de PO_4 de ácido fosfórico
300 ppm de NO_3 de ácido nítrico
25 ppm de fluoruro libre (medido con electrodos selectivos de iones)
Valor de pH 3,2.

- 30 Las composiciones de acuerdo con la invención para el tratamiento previo comprendían adicionalmente un polímero orgánico así como una cera de polietileno emulsionada, no ionógena y oxidada. Se usaron los siguientes polímeros orgánicos:

35 Org1: resina de tetrametilolglicolurilo (índice de hidroxilo 450-480 mg de KOH/g)
Org2: copolímero de ácido maleico-metilvinil éter (índice de acidez 220-280 mg de KOH/g)
Org3: poli(ácido acrílico).

- 40 Las superficies exteriores de las latas de aluminio se pulverizaron con las soluciones de tratamiento explicadas en la Tabla 1, a continuación se enjuagaron con agua desionizada ($k < 1 \text{ mScm}^{-1}$) y se secó a 60 °C de temperatura objetivo.

Tabla 1					
Formulaciones para el tratamiento de superficie de latas de aluminio					
N.º de ejemplo	Polímeros en g/l			Cera en g/l	Revestimiento de capa ¹ de Zr mg/m ²
	Org1	Org2	Org3		
V1	-	-	-	-	17
V2	-	-	-	7	18
V2	6	-	-	-	17
E1	6	-	-	7	20
E2	-	6	-	7	18
E3	-	-	6	7	21

¹ medido con análisis de fluorescencia por rayos X (RFA)

- 45 Las propiedades de los revestimientos de conversión que se obtuvieron tras tratamientos previos con composiciones ácidas de acuerdo con la Tabla 1 se reproducen en la Tabla 2 con respecto al comportamiento de deslizamiento y la adherencia de barniz.

El comportamiento de deslizamiento se determinó apilando tres latas en forma de un triángulo, elevándose las dos

latas inferiores que forman la base en un extremo en vertical a la dirección longitudinal de la lata. Durante la elevación por un lado de la pila de latas se indica el ángulo entre eje de lata y la horizontal como “ángulo de deslizamiento”, en el que la lata superior comienza a deslizarse. Esta prueba se repitió cinco veces con distintas latas, aunque no tratados previamente del mismo modo y se formó el valor medio del “ángulo de deslizamiento” determinado en cada caso.

La adherencia de barniz se determinó tras finalizar el barnizado exterior de las latas tratadas previamente con un barniz de latas comercialmente habituales (base de barniz: poliéster modificado de acrilado, empresa DSM, Uradil ® SZ250; grosor de capa de aproximadamente 15 mm) y tras la reducción o compresión del borde de lata abierto (“necking”) y 90° de rebordeado del borde de lata. La valoración se efectúa visualmente en la zona de modificación de la lata según para cada una de cinco latas según los siguientes criterios:

- 1: ningún agrietamiento visible o desprendimiento de barniz
- 2: agrietamiento y desprendimiento de barniz ligero
- 3: desprendimiento de barniz intenso

Tabla 2
Comportamiento de deslizamiento y adherencia de barniz de las superficies de lata exteriores tratadas previamente de acuerdo con la Tabla 1

N.º de ejemplo	Ángulo de deslizamiento	Adherencia de barniz
V1	35	3
V2	35	3
V2	39	2
E1	22	1
E2	25	1-2
E3	30	1-2

Los resultados muestran que con composiciones de acuerdo con la invención para el tratamiento previo, en particular con composiciones que contienen la resina de glicolurilo, se consiguen los ángulos de deslizamiento más bajos y la mejor adherencia de barniz (E1-E3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de superficie de un cilindro de lata sometido a embutición profunda a partir de chapa de aluminio y abierto por un lado, en el que al menos la superficie lateral exterior del cilindro de lata se pone en contacto con una composición ácida acuosa, la cual contiene
 - a) 0,01-1 g/l de al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce, con respecto a la totalidad de los elementos anteriores,
 - b) 0,1-50 g/l de al menos una resina orgánica soluble en agua, que presenta al menos grupos carboxilo o grupos hidroxilo, ascendiendo la suma de índice de acidez y/o índice de hidroxilo de la resina respectiva a al menos 50 mg de KOH/g y
 - c) 0,1-10 g/l de al menos una cera dispersada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los compuestos solubles en agua de acuerdo con el componente a) de la composición ácida acuosa están seleccionados de fluorocomplejos de los elementos Zr, Ti y/o Si.
3. Procedimiento según una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti asciende a al menos 0,01 g/l, de manera especialmente preferente a al menos 0,02 g/l con respecto a la totalidad de los elementos Zr y Ti.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la resina soluble en agua orgánica de acuerdo con el componente b) de la composición ácida acuosa está seleccionada de polímeros o copolímeros a base de vinil éteres, alcoholes vinílicos, ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido fumárico, de poliésteres que contienen grupos hidroxilo así como de productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de resinas solubles en agua orgánicas de acuerdo con el componente b) se sitúa en la composición ácida acuosa preferentemente en el intervalo de 0,5-10 g/l.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cera en la composición ácida acuosa está seleccionada de ceras sintéticas, preferentemente de ceras de polialquileno, de manera especialmente preferente de ceras de polietileno oxidadas.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición ácida acuosa contiene adicionalmente iones fosfato, preferentemente en una cantidad de al menos 0,1 g/l, no obstante preferentemente no más de 10 g/l de iones de fosfato.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición ácida acuosa presenta un valor de pH de no menos de 2, preferentemente no menos de 3, y no más de 6, preferentemente no más de 5.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos la superficie lateral exterior del cilindro de lata abierto por un lado tras la puesta en contacto con la composición ácida acuosa y, dado el caso, se dota de un barniz de protección tras una etapa de enjuague inmediatamente posterior.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que tras la puesta en contacto del cilindro de lata abierto por un lado con la composición ácida acuosa y antes de la aplicación del barniz de protección sobre la superficie lateral exterior del cilindro de lata no se efectúa ninguna etapa adicional de tratamiento previo de química húmeda, que no son etapas de enjuague.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cilindro de lata no está transformado en la zona de borde abierta por un lado, en particular ni está retraído para la reducción del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde ni está conformado para dar el rebordeado.
12. Procedimiento de producción para cilindro de lata, en el que
 - (A) una chapa redonda de una chapa de aluminio se somete a embutición profunda hasta dar un cilindro de lata abierto por un lado;
 - (B) el cilindro de lata abierto por un lado se trata previamente y se barniza en un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10; y
 - (C) el cilindro de lata tratado previamente y barnizado se retrae para la reducción del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde abierta por un lado y/o se conforma en la zona de borde abierta por un lado para dar el rebordeado.

13. Composición ácida acuosa con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5 para el tratamiento de superficie de latas metálicas que contiene

- 5
- a) el 0,005-0,5 % en peso de fluorocomplejos de los elementos Zr, Ti y/o Si,
 - b) el 0,1-5 % en peso de ceras de polialquileno oxidadas,
 - c) el 0,05-3 % en peso de resinas solubles en agua seleccionadas de productos de condensación de glicolurilo con aldehídos.