

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 108**

51 Int. Cl.:

**C25D 9/08** (2006.01)

**C25D 9/02** (2006.01)

**C25D 9/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2011 PCT/JP2011/064754**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12002360**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2011 E 11800824 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2589685**

54 Título: **Hoja de acero para recipiente y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

**29.06.2010 JP 2010147860**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HIRANO SHIGERU;  
TACHIKI AKIRA;  
YOKOYA HIROKAZU;  
YANAGIHARA MORIO y  
KAWABATA MAKOTO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 609 108 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**

Hoja de acero para recipiente y método de fabricación de la misma

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una hoja de acero para un recipiente usada como un material en la fabricación de latas, y en particular, que muestra excelentes propiedades de trabajabilidad de fabricación de latas, soldabilidad, propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias, propiedades adhesivas de pintura secundarias, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, resistencia a la tinción con sulfuro, resistencia al óxido tras la retorta, y humectabilidad.

10 La presente solicitud reivindica la prioridad basada en la Solicitud de Patente Japonesa n.º 2010-147860 presentada en Japón el 29 de junio de 2010, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

**Técnica antecedente**

15 Los recipientes de metal utilizados para bebidas o alimentos pueden clasificarse ampliamente en una lata de dos piezas y una lata de tres piezas. Para la lata de dos piezas, que se tipifica mediante una lata DI, se realizan estirado y planchado, después, se aplica un lacado sobre el lado de la superficie interior de la lata, y se aplican un lacado e impresión sobre el lado de la superficie exterior de la lata. Para la lata de tres piezas, se aplica un lacado sobre una superficie correspondiente a la superficie interior de la lata, se realiza una impresión sobre una superficie correspondiente a la superficie exterior de la lata y, a continuación, se aplica una soldadura a una porción de cuerpo de la lata.

20 Para ambos tipos de latas, el proceso de lacado es un proceso necesario realizado antes o después de la fabricación de la lata. Con respecto al lacado, se utiliza una laca a base de disolvente o una laca a base de agua y, a continuación, se realiza la cocción. A través de este proceso de lacado, los materiales de desecho, tales como los disolventes residuales resultantes de estas lacas se producen como residuos industriales, y el gas de escape (principalmente dióxido de carbono) se emite a la atmósfera. En los últimos años, se han llevado a cabo esfuerzos para reducir estos residuos industriales y gases de escape con el objetivo de lograr la protección del medio ambiente mundial. Entre ellos, se ha prestado atención a una técnica de laminación de películas como una alternativa a las lacas, y esta técnica se está extendiendo rápidamente.

25 Para la lata de dos piezas, se han proporcionado un gran número de invenciones relativas a un método para fabricar una lata mediante laminación de películas, u otros métodos relacionados. Estas invenciones incluyen, por ejemplo:

30 Documento de patente 1 "Method of Manufacturing a Drawn and Ironed Can";

Documento de patente 2 "Drawn and Ironed Can";

Documento de patente 3 "Method of Manufacturing a Deep-drawn Thinned Can"; y

Documento de patente 4 "Coated Steel Sheet for a Drawn and Ironed Can".

Para la lata de tres piezas, se han propuesto:

35 Documento de patente 5 "Film-layered Steel Strip for Three-piece Can, and a Method of Manufacturing the Same";

Documento de patente 6 "Three-piece Can Having Multiple-layered Organic Film on the Outer Surface of the Can";

Documento de patente 7 "Steel Sheet for a Three-piece Can Having Striped Multiple-layered Organic Film"; y

Documento de patente 8 "Method of Manufacturing a Striped Laminate Steel Sheet for a Three-piece Can".

40 En muchos casos, se usa una película de cromato sometida a un tratamiento con cromato de electrólisis para una hoja de acero usada como base para la película de laminado. La película de cromato tiene una estructura de dos capas que incluye una capa de óxido de Cr hidratada proporcionada en la capa superior de una capa de Cr metálica. Esto proporciona la película de laminado (capa adhesiva en el caso donde la película tiene agente adhesivo) con adhesividad a la hoja de acero por medio de la capa de óxido de Cr hidratada de la película de cromato. Se dice que este aspecto de la adhesividad es resultado de un enlace de hidrógeno entre un grupo hidroxilo del óxido de Cr hidratado y un grupo funcional tal como un grupo carbonilo y un grupo éster de la película de laminado, aunque no se han encontrado claramente los detalles de un mecanismo de los mismos.

45 Además, una técnica que emplea una película de compuesto de Zr en lugar de la película de cromato convencional incluye:

Documento de patente 9 "Steel Sheet for a Container Exhibiting Excellent Can-making Workability";

Documento de patente 10 "Steel Sheet for a Container";

Documento de patente 11 "Steel Sheet for a Container"; y

Documento de patente 12 "Steel Sheet for a Container Exhibiting Excellent Organic Film Property, and a Method of Manufacturing the Same".

**5 Documentos de la técnica relacionada**

**Documentos de patente**

Documento de patente 1: Patente Japonesa n.º 1571783

Documento de patente 2: Patente Japonesa n.º 1670957

Documento de patente 3: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º H02-263523

10 Documento de patente 4: Patente Japonesa n.º 1601937

Documento de patente 5: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º H03-236954

Documento de patente 6: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º H05-124648

Documento de patente 7: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º H05-111979

Documento de patente 8: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º H05-147181

15 Documento de patente 9: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º 2007-284789

Documento de patente 10: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º 2009-1852

Documento de patente 11: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º 2009-1854

Documento de patente 12: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación n.º 2010-13728

20 El documento JP 2005-264230A desvela una composición de tratamiento superficial para un metal que comprende al menos un elemento seleccionado de entre Ti, Zr, Hf y Si, al menos un compuesto seleccionado de ácido naftalenosulfónico, condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, ácido estirenosulfónico, ácido poliestirenosulfónico, vinil amina, polivinilamina, alilamina, polialilamina y un derivado de los mismos y un compuesto que contiene al menos un elemento metálico seleccionado de entre Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Co, Zn, Ca y Sr.

**Divulgación de la invención**

**25 Problemas a resolver por la invención**

Es cierto que las invenciones que se han descrito anteriormente son eficaces en el logro de la protección del medio ambiente global. Sin embargo, en los últimos años, en la industria de los envases de bebida, la competencia es feroz entre una botella PET, una botella de vidrio, papel, y otros materiales en cuanto al coste y calidad. Bajo tal circunstancia, hay una creciente demanda de una laca convencional aplicada a la hoja de acero laminada que se ha descrito anteriormente para un recipiente y que sea capaz de proporcionar excelentes propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias, propiedades adhesivas de pintura secundarias, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, y resistencia a la corrosión sin lacado, y que proporcione adicionalmente una mejor trabajabilidad de fabricación de latas, propiedades adhesivas de película, en particular, propiedades adhesivas de película después del trabajo, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, y resistencia a la corrosión sin lacado.

35 En particular, para una película de Zr, que es una nueva película y es alternativa a la película de cromato, se aplica chapado de Ni o chapado de Sn, y después, se aplica un tratamiento de aclarado para limpiar una disolución de chapado en un método de fabricación convencional, lo que da como resultado la formación de hidróxido de Ni o Sn sobre una capa chapada con Ni o Sn. Por lo tanto, incluso si la película de Zr se forma posteriormente, la película de hidróxido formada inhibe la unión de la película de Zr con el metal de chapado, lo que hace que sea imposible lograr suficientes rendimientos. Además, este fenómeno emplea un aumento del pH causado por un consumo de iones hidrógeno durante la electrólisis en el cátodo para cambiar un ion Zr a un hidrato de Zr, formando de ese modo la película de Zr. Por lo tanto, este método no tiene ningún efecto de limpieza de la superficie del material chapado, que es un problema principal inevitable.

45 En vista de las circunstancias que se han descrito anteriormente, la presente invención se ha realizado y un objeto de la presente invención es proporcionar una hoja de acero para el recipiente formada principalmente por una película de Zr, que muestra excelentes propiedades de trabajabilidad de fabricación de latas, soldabilidad, propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias, propiedades adhesivas de pintura

secundarias, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, resistencia a la tinción con sulfuro, resistencia al óxido tras la retorta, y humectabilidad.

### Medios para resolver los problemas

5 La presente invención se ha elaborado para resolver el problema que se ha descrito anteriormente, y tiene los siguientes modos.

10 (1) Un primer modo de la presente invención proporciona una hoja de acero para un recipiente, que incluye una hoja de acero laminada en frío o una hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni, y una película compuesta formada sobre la hoja de acero laminada en frío o la hoja de acero chapada laminada en frío a través de un proceso de electrólisis en una disolución que contiene: al menos un ion metálico de un ion de Sn, un ion de Fe, y un ion de Ni; un ion de Zr; un ion de ácido nítrico; y un ion de amonio, en el que la película compuesta contiene Zr de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico, al menos un elemento de: Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico; Fe de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico; y Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico en la que la película compuesta no contiene sustancialmente Cr.

15 En la hoja de acero para un recipiente, la disolución contiene al menos uno de un ion de ácido fosfórico y una resina fenólica, y la película compuesta contiene al menos uno de un compuesto de ácido fosfórico de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P, y una resina fenólica de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C.

20 (3) De acuerdo con la hoja de acero para un recipiente descrita en (1) anterior, la disolución puede contener adicionalmente un ion de flúor, y la película compuesta puede contener adicionalmente un compuesto de flúor de no más de 0,1 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de F.

(4) De acuerdo con la hoja de acero para un recipiente descrita en uno cualquiera de (1) a (3) anterior, la hoja de acero chapada laminada en frío puede tener al menos una superficie lateral que incluye al menos una de una capa chapada con Sn que contiene Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico, y una capa chapada en Ni que contiene Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico.

25 (5) De acuerdo con la hoja de acero para un recipiente descrita en (4) anterior, la al menos una superficie lateral de la hoja de acero chapada laminada en frío puede tener la capa chapada con Sn, y al menos parte de la capa chapada con Sn puede alearse con la hoja de acero laminada en frío a través de un tratamiento de reflujo de estaño.

30 (6) De acuerdo con la hoja de acero para un recipiente descrita en (4) anterior, la al menos una superficie lateral de la hoja de acero chapada laminada en frío puede tener la capa chapada con Sn, y puede proporcionarse, por debajo de la capa chapada con Sn, una capa chapada con Ni, una capa chapada en aleación de Fe-Ni, o una capa chapada por difusión de Ni obtenida a través de un tratamiento térmico después del chapado con Ni.

(7) De acuerdo con la hoja de acero para un recipiente descrita en (6) anterior, la al menos una superficie lateral de la hoja de acero chapada laminada en frío puede tener la capa chapada con Sn, y toda o parte de la capa chapada con Sn puede alearse con la hoja de acero laminada en frío a través de un tratamiento de reflujo de estaño.

35 (8) Un segundo modo de la presente invención proporciona un método de fabricación de una hoja de acero para un recipiente, incluyendo: aplicar un proceso de electrólisis a una hoja de acero laminada en frío o una hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni en una disolución que contiene: al menos un ion metálico de un ion de Sn, un ion de Fe, y un ion de Ni; un ion de Zr; un ion de ácido nítrico, y un ion de amonio, para precipitar sobre la hoja de acero laminada en frío o la hoja de acero chapada laminada en frío, y formar una película compuesta que contiene Zr de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico, al menos un elemento de: Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico; Fe de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico; y Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico. En el método para fabricar una hoja de acero, la disolución contiene al menos uno de un ion de ácido fosfórico y una resina fenólica, y la película compuesta contiene al menos uno de un compuesto de ácido fosfórico de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P, y una resina fenólica de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C. La película compuesta no contiene básicamente Cr.

40 (9) De acuerdo con el método de fabricación de la hoja de acero descrita en (8) anterior, la hoja de acero chapada laminada en frío puede tener al menos una superficie lateral que incluye al menos una de una capa chapada con Sn que contiene Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico, y una capa chapada en Ni que contiene Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico.

(10) De acuerdo con el método de fabricación de la hoja de acero descrita en (8) anterior, la hoja de acero chapada laminada en frío tiene dicha al menos una superficie lateral que incluye la capa chapada en Sn, y una capa chapada en Ni, una capa chapada en aleación de Fe-Ni, o una capa chapada por difusión de Ni obtenida a través de un tratamiento térmico después del chapado en Ni se dispone bajo la capa chapada en Sn.

55 (11) De acuerdo con el método de fabricación de la hoja de acero descrita en uno cualquiera de (8) a (10) anteriores,

puede ser posible aplicar un proceso de limpieza de un proceso de inmersión o proceso de pulverización con agua caliente a no menos de 40 °C durante no menos de 0,5 segundos después de la formación de la película compuesta sobre la hoja de acero laminada en frío o una hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni.

## 5 Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una hoja de acero para un recipiente que tenga excelentes propiedades adecuadas para una lata, y que muestre excelente trabajabilidad de fabricación de latas, soldabilidad, propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias, propiedades adhesivas de pintura secundarias, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, resistencia a la tinción con sulfuro, resistencia al óxido tras la retorta, y humectabilidad.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 1.

La figura 2 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 2.

La figura 3 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 3.

La figura 4 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 4.

La figura 5 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 5.

La figura 6 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 6.

La figura 7 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 7.

La figura 8 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 8.

La figura 9 es un diagrama que ilustra una configuración de una hoja de acero S para un recipiente usando una chapa base 9.

## 30 Realizaciones de la invención

Los presentes inventores hicieron un profundo estudio de cómo hacer un uso completo de una película de Zr, que es una nueva alternativa de película a una película de cromato. Como resultado, los presentes inventores encontraron que, mediante la aplicación de un proceso de electrólisis con una disolución de tratamiento que contiene, por ejemplo, un ion de Sn o un ion de Ni para formar una película de Zr o una película de Zr que tiene una película de ácido fosfórico o una película de resina fenólica combinada con la película de Zr, es posible precipitar simultáneamente la película de Zr y la película de Sn o Ni, lo que mejora significativamente las propiedades de una lata, tal como las propiedades adhesivas de película y resistencia a la corrosión bajo una película revestida. Se considera que esto se debe a que la unión con la superficie de un material que se va a tratar se fortalece, por precipitación, junto con la película de Zr, de un metal existente en la superficie de una capa de chapado formada por Ni o Sn.

Los presentes inventores también encontraron que, con la presencia de un ion de Cr en una disolución de tratamiento, se forma una película de cromato antes de la precipitación simultánea de la película de Zr y Sn o Ni a través del proceso de electrólisis, inhibiendo la formación de la película de Zr. Por lo tanto, es necesario retirar el ion de Cr en la disolución de tratamiento.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá una hoja de acero para una lata de acuerdo con una realización de la presente invención en base a los hallazgos que se han descrito anteriormente.

La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización proporciona una hoja de acero para una lata obtenida sometiendo una hoja de acero laminada en frío o una hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni (en lo sucesivo en el presente documento, denominada colectivamente como "chapa base") a un proceso de electrólisis en una disolución que contiene: al menos un ion metálico de un ion de Sn, un ion de Fe, y un ion de Ni; un ion de Zr; un ion de ácido nítrico; y un ion de amonio, formando de esta manera una película compuesta que contiene el elemento metálico que se ha descrito anteriormente sobre la hoja base. La película

compuesta contiene:

(1) Zr de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico, y

(2) al menos un elemento de Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico, Fe de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico, y Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico.

5 La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización tiene, sobre la hoja base, una película  
compuesta que contiene (1) una cantidad predeterminada de Zr y (2) una cantidad predeterminada de al menos un  
elemento de Sn, Fe y Ni. Más específicamente, como se describe posteriormente, cada uno de los elementos que  
constituye la película compuesta contribuye a mejorar al menos una de las propiedades de la trabajabilidad de  
10 fabricación de latas, la soldabilidad, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura  
primarias, las propiedades adhesivas de pintura secundarias, la resistencia a la corrosión bajo una película  
revestida, la resistencia a la corrosión sin lacado, la resistencia a la tinción con sulfuro, la resistencia al óxido tras la  
retorta, y la humectabilidad.

15 Cabe señalar que sólo es necesario que la "película compuesta" contenga los elementos metálicos que se han  
descrito anteriormente, y la formación de los mismos no se limita. En otras palabras, cada uno de los elementos  
metálicos puede estar contenido como un metal de un único elemento, o pueden estar contenidos como aleaciones  
de los elementos metálicos, o como un compuesto, tal como óxido, hidróxido, haluro, y compuestos de ácido  
fosfórico que contienen parcialmente el elemento metálico.

20 Además, la composición de la película compuesta puede no ser uniforme. La película compuesta puede tener una  
estructura en capas en la que se separa cada elemento constituyente o parte de los elementos constitutivos, o los  
elementos constitutivos pueden formar una gradación en una dirección del espesor de película.

25 De acuerdo con la presente invención, no hay ninguna limitación particular a la hoja base. Puede ser posible utilizar  
una hoja de acero que normalmente se utiliza como un material para un recipiente. Además, no hay ninguna  
limitación particular a un material o un método para la fabricación de la hoja base. La hoja base se fabrica a través  
de procesos normales utilizados para la fabricación de la hoja de acero y, después aplicando laminación en caliente,  
decapado, laminado en frío, recocido, atemperado por laminación, u otros procesos. En el caso en el que se añade a  
la hoja base una capa tratada superficialmente que contiene uno o más elementos de Ni y Sn, no hay ninguna  
limitación particular para el método de adición. Por ejemplo, puede ser posible utilizar una técnica conocida  
públicamente, tal como electrodeposición, deposición al vacío y pulverización catódica, o utilizar una combinación de  
tratamientos de calentamiento para añadir una capa de difusión. Además, la naturaleza de la presente invención se  
30 mantiene sin cambios si se aplica chapado con aleación de Fe-Ni para Ni.

35 Con el fin de formar una capa de composición de alta calidad, es preferible que la hoja base sea una hoja de acero  
obtenida, antes del chapado con Sn, por la aplicación de una capa chapada en Ni, una capa chapada en aleación de  
Fe-Ni, y una capa chapada por difusión de Ni a través de un tratamiento térmico aplicado después del chapado con  
Ni, y es más preferible que la hoja base se obtenga, después del chapado con Sn, mediante la aleación de todo o  
parte del chapado con Sn con un metal base a través de un tratamiento de reflujo de estaño.

De acuerdo con la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización, se forma una película  
compuesta sobre la capa superior de la hoja de acero que se ha descrito anteriormente (hoja base). El espesor de la  
hoja base (hoja de acero base) se determina dependiendo de las aplicaciones.

A continuación, se describirán las funciones de los metales que constituyen la película compuesta.

40 Zr es un componente esencial para la película compuesta de la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con  
esta realización.

45 En la película compuesta, el Zr contribuye a obtener las propiedades adhesivas de película, las propiedades  
adhesivas de pintura primarias, las propiedades adhesivas de pintura secundarias, la resistencia a la corrosión bajo  
una película revestida, y la resistencia a la corrosión sin lacado. Adicionalmente, el Zr también contribuye a impedir  
la sulfuración y ennegrecimiento con los que un compuesto de azufre existente en el contenido reacciona con el  
acero base, Sn y Ni para formar sulfuros negros. Zr forma óxido de Zr, hidróxido de Zr, fluoruro de Zr, fosfato de Zr u  
otro compuesto de Zr, o compuestos de los mismos. Estos compuestos de Zr muestran excelentes propiedades  
adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias, propiedades adhesivas de pintura secundarias,  
resistencia a la corrosión bajo una película revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, y resistencia a la tinción  
50 con sulfuro.

55 Cuando el Zr en la película compuesta alcanza 0,1 mg/m<sup>2</sup> o más en cuanto a la cantidad de Zr metálico, las  
propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, las propiedades adhesivas de  
pintura secundarias, la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, y la resistencia a la corrosión sin lacado  
empiezan a mejorar. Sin embargo, en la práctica, es preferiblemente ajustar Zr a 1 mg/m<sup>2</sup> o más en unidades  
equivalentes de Zr metálico para obtener la resistencia a la corrosión y la adhesividad estables y adecuadas.

Además, con el aumento en la cantidad de Zr en la película compuesta, el efecto de mejora de las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, las propiedades adhesivas de pintura secundarias, la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, y la resistencia a la corrosión sin lacado aumenta. Sin embargo, en el caso en que la cantidad de Zr excede de 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, y las propiedades adhesivas de pintura secundarias de la propia película compuesta se deterioran, y la resistencia eléctrica aumenta, deteriorando la soldabilidad. Además, la excelente resistencia a la corrosión sin lacado resultante de la protección sacrificial mediante Sn metálico se deteriora, y se inhibe la solubilidad uniforme del Sn en el contenido que contiene ácido orgánico. Por estos motivos, es necesario ajustar la cantidad de película de Zr adherida para que esté en el intervalo de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en cuanto a la cantidad de Zr metálico.

Como se ha descrito anteriormente, la película compuesta contiene al menos un elemento de Sn, Fe y Ni. A continuación, se describirá la cantidad preferible de cada uno de los elementos contenidos.

**[Sn: 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico]**

Sn está contenido normalmente en la película compuesta en forma de un metal o aleación. Sin embargo, el Sn puede contenerse en forma de un compuesto, tal como un óxido. El Sn proporciona una excelente trabajabilidad de fabricación de latas, resistencia a la corrosión bajo la película revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, y soldabilidad. Para conseguir estos efectos, es necesario que la película compuesta contenga Sn de 0,3 g/m<sup>2</sup> o más en forma de Sn metálico. Es deseable que la película compuesta contenga Sn de 0,5 g/m<sup>2</sup> o más en unidades equivalentes de Sn metálico para obtener una soldabilidad rápida y suficiente, y Sn de 2 g/m<sup>2</sup> o más en unidades equivalentes de Sn metálico para obtener una suficiente resistencia a la corrosión sin lacado. Con el aumento de la cantidad de Sn adherido, los efectos obtenidos del Sn de proporcionar mejores trabajabilidad de fabricación de latas, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, y soldabilidad aumentan. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de Sn excede 20 g/m<sup>2</sup>, el efecto del Sn se satura, y la cantidad excesiva de Sn conduce a una desventaja económica. Por lo tanto, la cantidad de Sn adherido puede ajustarse a 20 g/m<sup>2</sup> o menos en unidades equivalentes de Sn metálico. Además, mediante la aplicación de tratamiento de reflujo de Sn (tratamiento de reflujo de estaño) después del chapado con Sn, se forma una aleación de Sn, mejorando adicionalmente de este modo la resistencia a la corrosión.

**[Fe: 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico]**

El Fe está contenido normalmente en la película compuesta en forma de un metal o aleación. Sin embargo, el Fe puede contenerse en forma de un compuesto, tal como un óxido. Fe proporciona una excelente soldabilidad. Para obtener este efecto, es necesario que la película compuesta contenga Fe de 5 mg/m<sup>2</sup> o más en unidades equivalentes de Fe metálico. Con el aumento de la cantidad de Fe adherido, el efecto de mejorar la soldabilidad aumenta. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de Fe excede de 2000 mg/m<sup>2</sup>, el efecto de mejorar la soldabilidad se satura, y la cantidad excesiva de Fe conduce a una desventaja económica. Por lo tanto, la cantidad de Fe adherido se ajusta para que sea no inferior a 5 mg/m<sup>2</sup> y no más de 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico.

**[Ni: 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico]**

El Ni está contenido normalmente en la película compuesta en forma de un metal o aleación. Sin embargo, el Ni puede contenerse en forma de un compuesto, tal como un óxido. El Ni tiene un efecto sobre las propiedades adhesivas de pintura primarias, las propiedades adhesivas de pintura secundarias, las propiedades adhesivas de película, la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, y la soldabilidad. Para conseguir estos efectos, es necesario que la película compuesta contenga Ni de 5 mg/m<sup>2</sup> o más en unidades equivalentes de Ni metálico. Para obtener una soldabilidad rápida y suficiente y una suficiente resistencia a la corrosión bajo una película revestida, es deseable añadir Ni de 150 mg/m<sup>2</sup> o más. Con el aumento de la cantidad de Ni adherido, el excelente efecto obtenido a partir del Ni para la mejora de las propiedades adhesivas de película, la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, y la soldabilidad aumenta. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de Ni exceda 2000 mg/m<sup>2</sup> o más, el efecto de mejora de estas propiedades se satura, y la cantidad excesiva de Ni conduce a una desventaja económica. Por lo tanto, la cantidad de Ni adherido se ajusta para que sea inferior a 5 mg/m<sup>2</sup> y no más de 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico.

Debería señalarse que, en el caso en el que la película compuesta contiene Cr, puede esperarse una mejora en la resistencia a la corrosión bajo una película revestida. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, con la existencia de un ion de Cr en la disolución de tratamiento, antes de que la película de Zr y el Sn, Ni, u otro elemento se precipiten simultáneamente, se forma una película de cromato a través del proceso de electrólisis, por lo que se inhibe la formación de la película de Zr. Esto conduce a un deterioro de los rendimientos, tal como la soldabilidad. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la película compuesta no contiene sustancialmente Cr.

Como un método para añadir la película compuesta que se ha descrito anteriormente sobre la hoja base, hay un método para aplicar un proceso de electrólisis catódica (en lo sucesivo en el presente documento, denominado simplemente como "proceso de electrólisis") en una disolución que contiene: al menos un ion metálico de un ion de

Sn, un ion de Fe, y un ion de Ni; un ion de Zr; un ion de ácido nítrico; y un ion de amonio. Es preferible que, en particular, el proceso de electrólisis se realice en condiciones en las que estos elementos se precipitan simultáneamente.

5 Debería señalarse que hay un método para sumergir simplemente la hoja de acero en la disolución que se ha descrito anteriormente para formar la película. Sin embargo, con este método de inmersión, la base se somete a ataque para formar la película de Zr, y la unión no se produce uniformemente, lo que hace difícil formar la película compuesta de la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización.

10 Con el proceso de electrólisis catódica, las cargas eléctricas se mueven a la fuerza, el pH aumenta debido al consumo de ion de hidrógeno en una interfaz de la hoja de acero. Además, la película de Zr tiene un efecto que facilita la unión. Esto hace posible obtener una película uniforme a través de un proceso aplicado en un corto periodo de tiempo que varía de varios segundos a varias decenas de segundos, lo que proporciona una ventaja industrial significativa. Además, a través de la electrólisis de cátodo se reduce un ion de ácido nítrico, se descarga un ion de hidróxido, por lo que es más probable que aumente el pH de la interfaz de la hoja de acero. Cuando se usa el ánodo insoluble, se reduce un ion de amonio para ser un ion de ácido nitroso o un ion de ácido nítrico para suministrar el  
15 ion de ácido nítrico consumido en el cátodo, y el pH se vuelve estable, lo que también son ventajas del proceso de electrólisis catódica.

Debería señalarse que, de acuerdo con la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización, es preferible que la película compuesta esté formada por:

(1) una capa de película de Zr formada principalmente por Zr, y

20 (2) una capa de película formada principalmente por al menos un elemento de Sn, Fe y Ni, y,

la superficie de la película compuesta está formada por la (1) capa de película de Zr formada principalmente por Zr.

Más específicamente, es preferible que, aplicando un proceso de electrólisis a una hoja base en una disolución que contiene: al menos un ion de metal de ion de Sn, ion de Fe, y un ion de Ni; un ion de Zr; un ion de ácido nítrico; y un ion de amonio para formar una película compuesta que contiene compuestos de los metales descritos anteriormente  
25 sobre la hoja base, la hoja de acero para un recipiente tenga la película compuesta configurada de tal forma que se forme una capa de película formada principalmente por al menos un elemento de Sn, Fe y Ni sobre una hoja base, y por encima de la capa de película, se forme una capa de película de Zr formada principalmente por Zr, en otras palabras, la película compuesta tenga una gradación de los elementos de metal que constituyen la película.

30 Además, en la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la presente invención, desde el punto de vista de mejorar las propiedades adhesivas de película entre la película compuesta y la hoja base después del trabajo, es preferible que la película compuesta contenga:

(1) Zr de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico,

(2) Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico, Fe de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en cuanto a la cantidad de Fe metálico, y Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico, y

35 (3) al menos uno de un compuesto de ácido fosfórico de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P y una resina fenólica de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C.

40 La película compuesta que contiene (3) al menos uno del ácido fosfórico y la resina fenólica puede obtenerse aplicando un proceso de electrólisis a una hoja de acero en una disolución en la que al menos uno de un ion de flúor, un ion de ácido fosfórico, y una resina fenólica se añade adicionalmente a la disolución que se ha descrito anteriormente.

Ha de apreciarse que la película compuesta que contiene (3) al menos uno del ácido fosfórico y la resina fenólica puede formarse aplicando el proceso de electrólisis de una manera similar como se ha descrito anteriormente.

45 El ion de flúor forma un complejo, y contribuye a la estabilización del ion de Zr. Por lo tanto, mediante la adición del ion de flúor para estabilizar el Zr en una disolución de electrolitos (formación de quelato y difusión), el intervalo admisible de pH, la concentración y la temperatura aumentan, lo que facilita las operaciones.

50 Sin embargo, al absorberse en la película compuesta, el F causa un deterioro en la adhesividad (propiedades adhesivas secundarias) o resistencia al óxido tras la retorta en un proceso de esterilización de alta temperatura, tal como un proceso de retorta, o resistencia a la corrosión bajo una película revestida, aunque sin tener ningún efecto sobre la adhesividad normal (propiedades adhesivas primarias) de una pintura o película. Se considera que esto se debe a que el ion de flúor en la película eluye en vapor o una disolución de ataque, descompone el enlace con la película orgánica o corroe la hoja de acero base. Por lo tanto, en el caso en el que la cantidad de compuesto de flúor contenida en la película compuesta excede 0,1 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de F, el deterioro en estas propiedades se vuelve evidente. Por estos motivos, la cantidad de compuesto de flúor contenida en la película compuesta se ajusta preferiblemente a 0,1 mg/m<sup>2</sup> o menos en unidades equivalentes de F.



Ha de apreciarse que, en el caso en el que el flúor permanezca en la película compuesta como se ha descrito anteriormente, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura secundarias y otras propiedades se deterioran. Por lo tanto, al usarse, el flúor ha de eliminarse tanto como sea posible con una limpieza con agua caliente. El flúor ha de eliminarse lo máximo posible con una limpieza con agua caliente inmediatamente después de la formación de la película compuesta. El fin de la limpieza con el agua caliente es limpiar la disolución de tratamiento y mejorar la humectabilidad. En particular, la limpieza con el agua caliente mejora la humectabilidad y, por lo tanto, suprime la aparición de poros causados por la repelencia a la laca. Esto mejora significativamente las propiedades de lacado, contribuyendo a asegurar la calidad de la hoja de acero lacada. Con el fin de obtener suficientemente la humectabilidad, es necesaria la tensión superficial de 31 mN/m o más y es preferible la tensión superficial de 35 mN/m o más. La tensión superficial en esta memoria descriptiva es un valor medido con un método especificado en JIS K 6768. Bajo esta norma, se aplican disoluciones de ensayo que tienen diversas tensiones superficiales, y la medición se realiza en una condición húmeda con las disoluciones de ensayo. Por lo tanto, si la condición húmeda con la disolución de ensayo que tiene una tensión superficial alta es favorable, la película compuesta tiene una excelente humectabilidad. Por lo tanto, la humectabilidad puede evaluarse en relación con la tensión superficial de la disolución de ensayo.

Aunque no se conocen los detalles de cómo esta limpieza con agua caliente mejora la humectabilidad, se considera que es porque los grupos funcionales hidrófilos aumentan en la capa externa de la película. Para conseguir estos efectos, es necesario aplicar un proceso de limpieza que incluye un proceso de inmersión o un proceso de pulverización con agua caliente a 40 °C o más durante 0,5 s o más. Desde el punto de vista industrial, es preferible aplicar el proceso de pulverización a partir del cual se espera el efecto que facilita la limpieza resultante del flujo de líquido, o una combinación del proceso de pulverización y el proceso de inmersión.

Además, el efecto de la limpieza con agua caliente incluye la eliminación del ion de flúor que se introduce en la película compuesta en el caso en el que la disolución contiene el ion de flúor. Como se ha descrito anteriormente, el flúor que entra en la película compuesta puede deteriorar las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura secundarias y la resistencia al óxido tras la retorta, o la resistencia a la corrosión bajo una película revestida de la película compuesta. Para ajustar la cantidad de compuesto de flúor contenida para que no sea más de 0,1 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de F con el fin de evitar tal deterioro, únicamente es necesario aplicar el proceso de limpieza que incluye el proceso de inmersión y/o el proceso de pulverización usando el agua caliente después de la formación de la película compuesta. Además, ajustando la temperatura del proceso más alta o ajustando una mayor duración del proceso, es posible reducir la cantidad de F. Por lo tanto, para ajustar la cantidad de compuesto de flúor contenida en la película para que no sea más de 0,1 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de F, únicamente es necesario aplicar el proceso de inmersión o el proceso de pulverización con agua caliente a 40 °C o más durante 0,5 s o más. En el caso en el que la temperatura del agua es menor de 40 °C o la duración del proceso es inferior a 0,5 s, la cantidad de compuesto de flúor contenida en la película compuesta no puede reducirse para que sea 0,1 mg/m<sup>2</sup> o menos en unidades equivalentes de F, de manera que las propiedades que se han descrito anteriormente no puedan conseguirse.

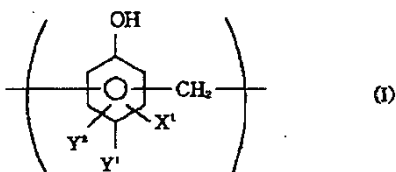
El propósito de añadir el compuesto de ácido fosfórico a la película compuesta es obtener las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, las propiedades adhesivas de pintura secundarias, y en particular, las propiedades adhesivas de película después del trabajo. El compuesto de ácido fosfórico incluye fosfato de Fe que se forma a través de una reacción con la hoja base, fosfato de Sn, fosfato de Ni y fosfato de Zr, una película tal como la película de fosfato-resina fenólica, y un compuesto de la misma. Estos compuestos de ácido fosfórico tienen excelente resistencia a la corrosión bajo una película revestida, propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias, y propiedades adhesivas de pintura secundarias. Por lo tanto, con el aumento del compuesto de ácido fosfórico, la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, y las propiedades adhesivas de pintura secundarias aumentan. Después, si el compuesto de ácido fosfórico en la película compuesta alcanza 0,1 mg/m<sup>2</sup> o más en unidades equivalentes de P, es posible obtener el nivel prácticamente adecuado de la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, y las propiedades adhesivas de pintura secundarias. Además, con el aumento de la cantidad de compuesto de ácido fosfórico, también aumenta adicionalmente el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, y las propiedades adhesivas de pintura secundarias. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de compuesto de ácido fosfórico excede 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P, la cantidad de compuesto de ácido fosfórico es indeseablemente alta, deteriorando las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, y las propiedades adhesivas de pintura secundarias de la película compuesta. Además, la resistencia eléctrica aumenta, deteriorando la soldabilidad. Por estos motivos, la cantidad de ácido fosfórico se ajusta en el intervalo de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P.

En la película compuesta, la película de resina fenólica contribuye a obtener las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, las propiedades adhesivas de pintura secundarias, y en particular, las propiedades adhesivas de película después del trabajo. Dado que la resina fenólica es una sustancia orgánica, la propia resina fenólica tiene una adhesividad extremadamente excelente a la pintura y la película de laminado. En el caso en el que la capa tratada en la superficie se somete a trabajo de tal forma que la capa tratada en la superficie se deforma en gran medida, se produce un fallo de cohesión en la propia capa tratada en la superficie debido al

trabajo, deteriorando posiblemente la adhesividad. Sin embargo, la resina fenólica tiene un efecto para mejorar significativamente la adhesividad después del trabajo de la película compuesta. Por lo tanto, con el aumento de la resina fenólica, la adhesividad de la película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, y las propiedades adhesivas de pintura secundarias mejoran adicionalmente. En el caso en el que la cantidad de resina fenólica en la película compuesta alcanza 0,1 mg/m<sup>2</sup> o más en unidades equivalentes de C, es posible asegurar el nivel prácticamente adecuado de adhesividad. Además, con el aumento de la cantidad de resina fenólica, aumenta adicionalmente el efecto de mejorar la adhesividad de la película, las propiedades adhesivas de pintura primarias y las propiedades adhesivas de pintura secundarias. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de resina fenólica en la película compuesta excede 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C, la resistencia eléctrica aumenta, deteriorando la soldabilidad. Por lo tanto, la cantidad de resina fenólica se ajusta en el intervalo de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C.

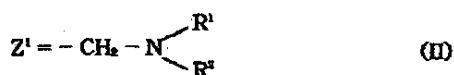
La resina fenólica usada en la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización incluye, por ejemplo, un polímero expresado por la siguiente Fórmula (I). Esto puede fabricarse formando un polímero de condensación de compuesto fenólico, compuesto de naftol o bisfenoles (bisfenol A o F), y formaldehído, y después introduciendo los grupos funcionales X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> usando formaldehído y amina. En general, se usa formalina como el formaldehído. Aunque el peso molecular del polímero no se limita particularmente, el peso molecular se ajusta generalmente en el intervalo de aproximadamente 1000 a 1000000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1000 a 100000, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1000 a 10000. El peso molecular puede medirse con una cromatografía de permeación en gel después del desprendimiento de la película.

[Fórmula 1]



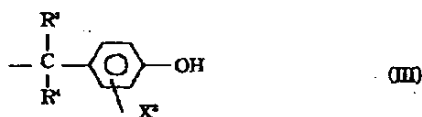
En la Fórmula (I), X<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo Z<sup>1</sup> expresado por la siguiente Fórmula (II) en cada unidad estructural, Y<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, un grupo hidroxilo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, un grupo arilo con C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, un grupo bencilo, o un grupo expresado por la siguiente Fórmula (III), e Y<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno. Además, en el caso en el que Y<sup>2</sup> existe adyacente a Y<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup> e Y<sup>2</sup> pueden formar integralmente un anillo de benceno condensado que incluye un enlace entre Y<sup>1</sup> e Y<sup>2</sup>. En esta memoria descriptiva, la relación del grupo Z<sup>1</sup> + grupo Z<sup>2</sup> introducida es de 0,2 a 1,0 piezas por anillo de benceno.

[Fórmula 2]



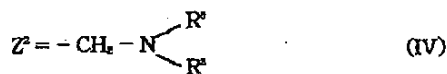
En la Formula (II), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o un grupo hidroxilo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>.

[Fórmula 3]



En la Fórmula (III), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, o un grupo hidroxilo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. En el caso en el que Y<sup>1</sup> es un grupo expresado por la Fórmula (III) que se ha descrito anteriormente, X<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno un un grupo Z<sup>2</sup> expresado por la Fórmula General (IV) en cada unidad estructural expresada por la Fórmula (I).

[Fórmula 4]



En la Fórmula (IV), R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, o un grupo hidroxil alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>.

5 Ha de apreciarse que, para la hoja de acero para un recipiente de acuerdo con esta realización, puede ser posible medir la cantidad de Sn, la cantidad de Ni, la cantidad de Fe, la cantidad de Zr, la cantidad de P, y la cantidad de F contenida en la película compuesta, por ejemplo, a través de un método de análisis cuantitativo tal como análisis de fluorescencia de rayos X. Además, en el caso en el que se une un metal igual al que forma la hoja de acero a tratar (chapa base), únicamente es necesario aplicar el tratamiento a una hoja de metal diferente, tal como una hoja de cobre, y realizar la medición. Además, la cantidad de C contenida en la película de resina fenólica puede medirse restando la cantidad de C existente en la hoja de acero usando un analizador de carbono orgánico total (TOC).

10 Dependiendo de la instalación de fabricación o la velocidad de fabricación (capacidad), las concentraciones de iones en la disolución de tratamiento usada en el proceso de electrólisis catódica para formar la película compuesta pueden ajustarse para que sean:

- una concentración de ion de Sn, ion de Fe, e ion de Ni: aproximadamente de 10 a 30000 ppm;
- 15 una concentración de ion de Zr: aproximadamente de 100 a 20000 ppm;
- una concentración de ion de amonio: aproximadamente de 100 a 20000 ppm;
- una concentración de ion de ácido nítrico: aproximadamente de 100 a 20000 ppm;
- una concentración de ion de ácido fosfórico: aproximadamente de 100 a 50000 ppm;
- una concentración de resina fenólica: aproximadamente de 50 a 2000 ppm; y
- 20 una concentración de ion de flúor: aproximadamente de 500 a 30000 ppm.

### Ejemplos

A continuación, usando los Ejemplos, se describirá más en detalle la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos Ejemplos, y son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la presente invención.

#### 25 [Fabricación de la hoja base]

La Tabla 1 muestra métodos de fabricación de las hojas base 1 a 9 que tienen un espesor en el intervalo de 0,15 a 0,25 mm usadas en los Ejemplos 1 a 19 y los Ejemplos Comparativos 1 a 8. La figura 1 a la figura 9 son diagramas que ilustran configuraciones de hojas de acero S para un recipiente usado para las chapas base 1 a 9. En los dibujos, los números 1 a 9 representan un número de hoja base, A representa una hoja de acero laminada en frío, B representa el chapado, C representa una película compuesta, y S representa una hoja de acero para un recipiente. Ha de apreciarse que, en los dibujos, al menos parte de una capa chapada con Sn puede alearse con una hoja de acero laminada en frío a través de un tratamiento de reflujo de estaño.

35 Además, la Tabla 2A y la Tabla 2B muestran las hojas base usadas para los Ejemplos 1 a 19 y los Ejemplos Comparativos 1 a 8. Ha de apreciarse que, en los Ejemplos 9, 11 a 15, 23 a 25, 27 y 28, y el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 6, después del chapado con Sn, se aplicó un calentamiento eléctrico para fundir el Sn, y después se aplicó un tratamiento de refrigeración sumergiendo las hojas en agua caliente a 80 °C.

#### [Formación de la película compuesta]

40 A continuación, se añadió una película compuesta a la superficie de cada una de las hojas base en condiciones para el tratamiento de películas compuestas mostradas en la Tabla 3A y la Tabla 3B. Más específicamente, en un estado en el que las hojas base se sumergieron en la disolución de tratamiento que tenía una cantidad apropiada de agentes químicos descritos a continuación, se realizó un proceso de electrólisis catódica en base a la duración del proceso de electrólisis y la densidad de corriente eléctrica mostrada en la Tabla 3A y la Tabla 3B, formando así la película compuesta.

45 Los agentes químicos usados incluyen nitrato de Zr, fluoruro de Zr amonio, ácido fluorhídrico, nitrato de amoniaco, nitrato de Sn, nitrato de Fe, nitrato de Ni y ácido fosfórico disponibles en el mercado.

Además, en cuanto a una resina fenólica de bajo peso molecular, se usó una resina fenólica de bajo peso molecular

que tenía un peso molecular medio de 3000, que es un polímero que tiene  $Z^1 = -CH_2N(CH_3)_2$  para  $X^1$ ,  $Y^1 = Y^2 =$  átomo de hidrógeno, y una relación del grupo  $Z^1$  introducido de 0,5 piezas por anillo de benceno en la Fórmula general (I) que se ha descrito anteriormente, en forma de un polímero soluble en agua que tenía un contenido sólido de 2,0 g/l y un pH de 6,0 (ajustado con ácido fosfórico).

5 **[Tratamiento de enjuague]**

Después de la formación de la película compuesta a través de los procesos que se han descrito anteriormente, se aplicó un tratamiento de enjuague a través del siguiente método de tratamiento (a) o (b) para controlar la cantidad de F en la película compuesta.

(a) Inmersión de la película compuesta en agua caliente a 40 °C o más.

10 (b) Inmersión de la película compuesta en agua a una temperatura normal de aproximadamente 15 °C.

**[Evaluación del rendimiento]**

Para los materiales de ensayo que tenían los tratamientos que se han descrito anteriormente aplicados en los mismos, se midió la cantidad de Zr, P, C, F, Sn, Fe y Ni adherida a la película compuesta.

15 Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 4A y la Tabla 4B. Además, se realizó la evaluación del rendimiento en los siguientes elementos (A) a (J). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5A y la Tabla 5B.

**(A) Trabajabilidad para la fabricación de latas**

20 Se laminó una película de PET que tenía un espesor de 20 µm por ambos lados del material de ensayo a 200 °C; se realizó un trabajo de fabricación de latas secuencialmente a través de embutición y planchado; y los artículos formados se evaluaron en cuatro grados (A: Excelente, B: Bueno, C: Defectuoso, y D: Roto e incapaz de continuar el trabajo).

**(B) Soldabilidad**

25 En condiciones de velocidad de alambre de soldadura de 80 m/min, los materiales de ensayo se soldaron con un soldador de costura mientras se varió la corriente eléctrica. Después, la soldabilidad se evaluó sistemáticamente en cuatro grados (A: Excelente, B: Buena, C: Deficiente, y D: Incapaz de soldarse) en base al intervalo de corriente eléctrica apropiado que incluía el valor de corriente eléctrica mínimo al que puede obtenerse la suficiente resistencia de soldadura, y el valor de corriente eléctrica máxima al que los defectos de soldadura, tales como proyecciones y salpicaduras de soldadura, comienzan a ser visibles.

**(C) Propiedades adhesivas de película**

30 Una película de PET que tenía un espesor de 20 µm se laminó por ambos lados del material de ensayo a 200 °C; el material de ensayo se sometió a embutición-planchado para formar un cuerpo de lata; el cuerpo de lata se sometió a un proceso de retorta a 125 °C durante 30 minutos; y el estado de desprendimiento de la película se evaluó en cuatro grados (A: No se observó desprendimiento, B: Tuvo lugar un desprendimiento menor pero prácticamente ignorable, C: Se produjo un desprendimiento menor, y D: Se desprendió la mayor parte).

35 **(D) Propiedades adhesivas de pintura primarias**

40 Se aplicó una resina fenólica epoxi al material de ensayo; la resina se coció a 200 °C durante 30 minutos; después, un corte transversal que tenía una profundidad que alcanzó el hierro base se aplicó a intervalos de 1 mm; la resina se desprendió con una cinta; y, un estado desprendido se evaluó en cuatro grados (A: No se observó desprendimiento, B: Tuvo lugar un desprendimiento menor pero prácticamente ignorable, C: Se produjo un desprendimiento menor, y D: Se desprendió la mayor parte).

**(E) Propiedades adhesivas de pintura secundarias**

45 Se aplicó una resina fenólica epoxi al material de ensayo; la resina se coció a 200 °C durante 30 minutos; después, un corte transversal que tenía una profundidad que alcanzó el hierro base se aplicó a intervalos de 1 mm; se aplicó un proceso de retorta a 125 °C durante 30 minutos y la pieza de ensayo se secó; la película revestida se desprendió con una cinta; y, un estado desprendido se evaluó en cuatro grados (A: No se observó desprendimiento, B: Tuvo lugar un desprendimiento menor pero prácticamente ignorable, C: Se produjo un desprendimiento menor, y D: Desprendido en su mayor parte).

**(F) Resistencia a la corrosión bajo una película revestida**

50 Se aplicó una resina fenólica epoxi al material de ensayos; la resina se coció a 200 °C durante 30 minutos; después, se aplicó un corte transversal que tenía una profundidad que alcanzó un hierro base; el material de ensayo se

- 5 sumergió en una disolución de ensayo que contenía una combinación de ácido cítrico al 1,5 %-sal al 1,5 % a 45 °C durante 72 horas, y se limpió; después del secado del material de ensayo, se realizó un desprendimiento de cinta; y en cuanto a los estados de corrosión bajo una película revestida en una porción de corte transversal y los estados de corrosión en una porción planta, se realizó una evaluación en cuatro grados (A: No se encontró corrosión bajo la película revestida, B: Se encontró corrosión menor bajo la película revestida pero prácticamente ignorable, C: Se encontraron corrosión menor bajo la película revestida y corrosión menor en la porción plana, y D: Se encontraron corrosión grave bajo la película revestida y corrosión en la porción plana).

**(G) Resistencia a la corrosión sin lacado**

- 10 Los materiales de ensayo se sumergieron en una disolución al 1,5 % de ácido cítrico a 30 °C durante 48 horas, y se evaluó la uniformidad de la fusión de Sn juzgando el estado de aparición de cristal de estaño en cuatro grados (A: Puede encontrarse claramente cristal de estaño sobre toda la superficie, B: Puede encontrarse cristal de estaño sobre casi toda la superficie, C: Pueden encontrarse parcialmente cristales de estaño, y D: Difícilmente pueden encontrarse cristales de estaño).

**(H) Resistencia a la tinción de sulfuro**

- 15 Los materiales de ensayo se sumergieron en una disolución de ensayo (clorhidrato de cisteína al 0,056 %, fosfato diácido potásico al 0,4 %, fosfato sódico al 0,81 %) a 121 °C durante una hora, y se evaluó una decoloración (ennegrecimiento) en cuatro grados (A: Casi no se encontró decoloración, B: Se encontró decoloración menor pero prácticamente ignorable, C: Se encontró parcialmente decoloración grave, y D: Se encontró decoloración grave en una gran parte).

20 **(I) Resistencia al óxido tras retorta**

Los materiales de ensayo se sometieron a un proceso de retorta a 125 °C durante 30 minutos, y se evaluó un estado de aparición de óxido en cuatro grados (A: No se produjo óxido, B: Se encontró óxido menor pero prácticamente ignorable, C: Se encontró óxido menor, y D: Se encontró óxido en una mayor parte).

**(J) Humectabilidad**

- 25 Una disolución de ensayo disponible en el mercado para tensión superficial en húmedo se aplicó a los materiales de ensayo; se hizo una evaluación en base a una fuerza tensora límite de la disolución de ensayo a la que se evaluó cuándo la disolución de ensayo comienza a repeler; y la humectabilidad se evaluó en tres grados (A: 35 mN/m o más, B: 31 mN/m o más, y D: 30 mN/m o menos) en base a la magnitud de la fuerza tensora.

[Tabla 1]

	Tipo de chapa base	Método de fabricación de hoja base
Chapa base 1	Hoja de acero	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
Chapa base 2	Hoja de acero chapada con Sn	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
		- Chapada en Sn con baño Ferrostan (cantidad de ion de Sn de 20 g/l)
Chapa base 3	Hoja de acero chapada con Ni	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
		- Chapada en Ni con baño watts (cantidad de ion de Ni de 50 g/l)
Chapa base 4	Hoja de acero chapada con Ni + Sn	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
		- Chapado en Ni con baño watts (cantidad de ion de Ni de 50 g/l) - Chapado en Sn con baño Ferrostan (cantidad de ion de Sn de 20 g/l)
Chapa base 5	Hoja de acero chapada con Ni (difusión)	Laminación en frío
		- Chapado en Ni con baño watts (cantidad de ion de Ni de 50 g/l)
		- Ni difuso a través de recocido - atemperado con laminación
Chapa	Hoja de acero chapada con	Laminación en frío

ES 2 609 108 T3

	Tipo de chapa base	Método de fabricación de hoja base
base 6	Ni (difusión) + Sn	- Chapado en Ni con baño watts (cantidad de ion de Ni de 50 g/l)
		- Ni difuso a través de recocido - atemperado con laminación
		- Chapado en Sn con baño Ferrostan (cantidad de ion de Sn de 20 g/l)
Chapa base 7	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
		- Chapado en Fe-Ni con baño de ácido sulfúrico-ácido clorhídrico (cantidad de ion de Fe 20 g/l, cantidad de ion de Ni de 70 g/l)
Chapa base 8	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni + Sn	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
		- Chapado en Fe-Ni con baño de ácido sulfúrico-ácido clorhídrico (cantidad de ion de Fe 20 g/l, cantidad de ion de Ni de 70 g/l)
		- Chapado en Sn con baño Ferrostan (cantidad de ion de Sn de 20 g/l)
Chapa base 9	Hoja de acero chapada con aleación de Ni-Sn	Laminación en frío - recocido - atemperado por laminación - desengrase - decapado
		- Chapado en Ni-Sn con baño de ácido sulfúrico-ácido clorhídrico (cantidad de ion de Sn 20 g/l, cantidad de ion de Ni 70 g/l)

[Tabla 2A]

	Hoja base	Tipo de chapa base	Calefacción eléctrica + Refrigeración con agua caliente
Ejemplo 1 (Ref.)	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 2	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 3	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 4	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 5 (Ref.)	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 6	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 7	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 8	Hoja base 1	Hoja de acero	
Ejemplo 9 (Ref.)	Hoja base 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado
Ejemplo 10 (Ref.)	Hoja base 2	Hoja de acero chapada con Sn	
Ejemplo 11	Hoja base 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado

ES 2 609 108 T3

	Hoja base	Tipo de chapa base	Calefacción eléctrica + Refrigeración con agua caliente
Ejemplo 12 (Ref.)	Hoja base 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado
Ejemplo 13	Hojabase 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado
Ejemplo 14	Hojabase 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado
Ejemplo 15	Hojabase 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado
Ejemplo 16 (Ref.)	Hojabase 3	Hoja de acero chapada con Ni	
Ejemplo 17 (Ref.)	Hojabase 3	Hoja de acero chapada con Ni	
Ejemplo 18	Hojabase 3	Hoja de acero chapada con Ni	
Ejemplo 19 (Ref.)	Hojabase 5	Hoja de acero chapada con Ni (difundido)	

[Tabla 2B]

	Hojabase	Tipo de chapa base	Calefacción eléctrica + Refrigeración con agua caliente
Ejemplo 20	Hojabase 5	Hoja de acero chapada con Ni (difundido)	
Ejemplo 21	Hojabase 7	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni	
Ejemplo 22	Hojabase 7	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni	
Ejemplo 23 (Ref.)	Hojabase 4	Hoja de acero chapada con Ni + Sn	Aplicado
Ejemplo 24 (Ref.)	Hojabase 4	Hoja de acero chapada con Ni + Sn	Aplicado
Ejemplo 25	Hojabase 6	Hoja de acero chapada con Ni (difundido) + Sn	Aplicado
Ejemplo 26 (Ref.)	Hojabase 6	Hoja de acero chapada con Ni (difundido) + Sn	
Ejemplo 27	Hojabase 8	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni + Sn	Aplicado
Ejemplo 28	Hojabase 8	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni + Sn	Aplicado
Ejemplo 29	Hojabase 9	Hoja de acero chapada con aleación de Ni-Sn	
Ejemplo Comp. 1	Hojabase 2	Hoja de acero chapada con Sn	Aplicado
Ejemplo Comp. 2	Hojabase 4	Hoja de acero chapada con Ni + Sn	
Ejemplo Comp. 3	Hojabase 1	Hoja de acero	

ES 2 609 108 T3

	Hojabase	Tipo de chapa base	Calefacción eléctrica + Refrigeración con agua caliente
Ejemplo Comp. 4	Hojabase 3	Hoja de acero chapada con Ni	
Ejemplo Comp. 5	Hojabase 5	Hoja de acero chapada con Ni (difundido)	
Ejemplo Comp. 6	Hojabase 6	Hoja de acero chapada con Ni (difundido) + Sn	Aplicado
Ejemplo Comp. 7	Hojabase 8	Hoja de acero chapada con aleación de Fe-Ni + Sn	
Ejemplo Comp. 8	Hojabase 3	Hoja de acero chapada con Ni	



[Tabla 3A]

Condiciones para el tratamiento de la película compuesta												
Proceso de electrólisis			Componentes de la disolución de tratamiento									
Duración del proceso	Densidad de corriente eléctrica	Ion de Zr	Ion de ácido nítrico	Ion de amonio	Ácido fosfórico	Resina fenólica	Ion de F	Ion de Sn	Ion de Fe	Ion de Ni	Tratamiento de limpieza con agua	
(S)	(A/dm <sup>2</sup> )	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)		
Ejemplo 1 (Ref.)	40,0	4900	17900	20000	-			10200			(a)	
Ejemplo 2	16,0	14700	5500	7700	33600				78	18370	(a)	
Ejemplo 3	45,0	15500	7300	15900	26800			24490			(a)	
Ejemplo 4	9,0	13100	10000	13800	40400			9370		2000	(a)	
Ejemplo 5 (Ref.)	31,0	18700	13400	10900	-				1050		(a)	
Ejemplo 6	16,0	6500	17000	5300	45500			380			(a)	
Ejemplo 7	2,0	18200	11500	13800	-	990	10200			20920	(a)	
Ejemplo 8	8,0	1900	14600	19400	4600	1500	23700	6140		20390	(a)	
Ejemplo 9 (Ref.)	9,0	2100	4400	6600	-			150			(a)	
Ejemplo 10 (Ref.)	42,0	5400	10400	6200	-			640	45		(a)	
Ejemplo 11	43,0	11600	19600	13000	34700			1270			(a)	
Ejemplo 12 (Ref.)	46,0	8700	10300	2900				980			(a)	
Ejemplo 13	25,0	300	10100	19500	30300			590			(a)	

Condiciones para el tratamiento de la película compuesta													
	Proceso de electrólisis		Componentes de la disolución de tratamiento										Tratamiento de limpieza con agua
	Duración del proceso	Densidad de corriente eléctrica	Ion de Zr	Ion de ácido nítrico	Ion de amonio	Ácido fosfórico	Resina fenólica	Ion de F	Ion de Sn	Ion de Fe	Ion de Ni		
	(S)	(A/dm <sup>2</sup> )	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
Ejemplo 14	0,9	50,0	10400	13200	10400	4800	700		3050			(a)	
Ejemplo 15	13,3	31,0	6900	19200	11100	15200	1660	26000	350		420	(a)	
Ejemplo 16 (Ref.)	11,0	23,0	8900	8000	7200				350		350	(a)	
Ejemplo 17 (Ref.)	18,8	19,0	13800	4900	17100						940	(a)	
Ejemplo 18	8,2	42,0	8600	4300	5100	33300				24	279	(a)	
Ejemplo 19 (Ref.)	12,6	4,0	11600	10700	7600						410	(a)	

[Tabla 3B]

Condiciones para el tratamiento de la película compuesta													
	Proceso de electrólisis			Componentes de la disolución de tratamiento									Tratamiento de limpieza con agua
	Duración del proceso	Densidad de corriente eléctrica	Ion de Zr	Ion de ácido nítrico	Ion de amonio	Ácido fosfórico	Resina fenólica	Ion de F	Ion de Sn	Ion de Fe	Ion de Ni		
	(S)	(A/dm <sup>2</sup> )	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
Ejemplo 20	15,9	37,0	15700	19000	4200	16600					190	(a)	
Ejemplo 21	0,8	30,0	11100	9300	6100	5300	210				650	(a)	
Ejemplo 22	8,5	19,0	18500	12300	6300	20800	230	27300	3410		22540	(a)	
Ejemplo 23 (Ref.)	17,3	30,0	11600	6700	17900				162		590	(a)	
Ejemplo 24 (Ref.)	0,7	38,0	9400	2400	18200				720		96	(a)	
Ejemplo 25	14,3	16,0	3700	8000	10300	27400			1942		140	(a)	
Ejemplo 26 (Ref.)	6,6	49,0	9800	13100	2000				193		720	(a)	
Ejemplo 27	19,5	42,0	9000	1300	15000	35000			89	150	510	(a)	
Ejemplo 28	8,6	37,0	4200	19400	1300	26600	1370		630		960	(a)	
Ejemplo 29	3,0	5,0	11900	12900	20000	48900	1570	3200	204		160	(a)	
Ejemplo comp. 1	14,8	43,0	13600	18400	13500				710			(a)	
Ejemplo comp. 2	11,4	38,0	15400	19800	1700				83		17190	(a)	

Condiciones para el tratamiento de la película compuesta													
	Proceso de electrólisis			Componentes de la disolución de tratamiento									Tratamiento de limpieza con agua
	Duración del proceso (S)	Densidad de corriente eléctrica (A/dm <sup>2</sup> )	Ion de Zr (ppm)	Ion de ácido nítrico (ppm)	Ion de amonio (ppm)	Ácido fosfórico (ppm)	Resina fenólica (ppm)	Ion de F (ppm)	Ion de Sn (ppm)	Ion de Fe (ppm)	Ion de Ni (pppm)		
Ejemplo comp. 3	8,0	6,0	2700	900	9000				8			(a)	
Ejemplo comp. 4	4,2	4,0	2500	5400	1700	41300				7	8	(a)	
Ejemplo comp. 5	6,5	7,0	4400	7500	2400	17400	760		9830			(a)	
Ejemplo comp. 6	13,2	36,0	16900	7900	17200	19500		12220			570	(a)	
Ejemplo comp. 7	18,5	41,0	3600	9200	800			11200	24490			(b)	
Ejemplo comp. 8	3,5	47,0	15000	10300	6700				11670		21560	(b)	

[Tabla 4A]

	Cantidad adherida									
	Cantidad de Zr adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de P adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de C adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de F adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Sn adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Fe adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Ni adherida (mg/m <sup>2</sup> )			
	(mg/m <sup>2</sup> )	(mg/m <sup>2</sup> )	(mg/m <sup>2</sup> )	(mg/m <sup>2</sup> )	(mg/m <sup>2</sup> )	(mg/m <sup>2</sup> )	(mg/m <sup>2</sup> )			
Ejemplo 1 (Ref.)	68,0				19,3					
Ejemplo 2	21,8	28,4				26			1261	
Ejemplo 3	61,9	24,5			17,2					
Ejemplo 4	20,1	11,5			6,3				1127	
Ejemplo 5 (Ref.)	58,8					560				
Ejemplo 6	35,4	40,8			4,9					
Ejemplo 7	99,8		23,0	0,07					1391	
Ejemplo 8	40,2	0,2	37,9	0,09	15,0				142	
Ejemplo 9 (Ref.)	48,3				12,1					
Ejemplo 10 (Ref.)	1,9				0,9	9				
Ejemplo 11	13,2	1,0			19,1					
Ejemplo 12 (Ref.)	61,2				8,0					
Ejemplo 13	6,6	9,8			2,3					
Ejemplo 14	16,2	4,3	0,2		17,6					

	Cantidad adherida							
	Cantidad de Zr adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de P adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de C adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de F adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Sn adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Fe adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Ni adherida (mg/m <sup>2</sup> )	
Ejemplo 15	24,6	11,2	12,5	0,08	5,3		1504	
Ejemplo 16 (Ref.)	0,3						1925	
Ejemplo 17 (Ref.)	63,4						51	
Ejemplo 18	33,3	6,6				11	126	
Ejemplo 19 (Ref.)	1,4						751	

[Tabla 4B]

	Cantidad adherida							
	Cantidad de Zr adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de P adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de C adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de F adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Sn adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Fe adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Ni adherida (mg/m <sup>2</sup> )	
Ejemplo 20	6,6	3,6					612	
Ejemplo 21	8,9	3,9	8,2				1601	
Ejemplo 22	41,4	30,8	27,1	0,09	17,4		1864	
Ejemplo 23 (Ref.)	73,3				17,5		7,6	
Ejemplo 24 (Ref.)	65,0				3,1		3	
Ejemplo 25	7,5	2,4			16,1		7	
Ejemplo 26 (Ref.)	60,1				11,6		15,9	
Ejemplo 27	1,7	32,2			10,2	140	19,3	
Ejemplo 28	90,2	40,1	1,8		6,5		5	
Ejemplo 29	46,7	18,1	6,6	0,09	6,9		19	
Ejemplo comp. 1	<u>115,0</u>				10,5			
Ejemplo comp. 2	0,06				17,4		1886	
Ejemplo comp. 3	55,6				<u>0,2</u>			

Cantidad adherida							
	Cantidad de Zr adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de P adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de C adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de F adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Sn adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Fe adherida (mg/m <sup>2</sup> )	Cantidad de Ni adherida (mg/m <sup>2</sup> )
Ejemplo comp. 4	85,7	17,5				3 <sub>4</sub>	2 <sub>2</sub>
Ejemplo comp. 5	81,8	56,0	58,0		11,1		
Ejemplo comp. 6	30,3	7,4			10,7		,1789
Ejemplo comp. 7	84,9			0,30	15,8		
Ejemplo comp. 8	43,2				9,5		1148



[Tabla 5A]

	Evaluación									
	Trabajabilidad para la fabricación de latas	Soldabilidad	Propiedad adhesiva de película	Propiedad adhesiva de pintura primaria	Propiedad adhesiva de pintura secundaria	Resistencia a la corrosión bajo una película revestida	Resistencia a la corrosión sin lacado	Resistencia a la tinción de sulfuro	Resistencia al óxido tras retorta	Humectabilidad
Ejemplo 1 (Ref.)	B	B	A	B	A	B	A	A	B	A
Ejemplo 2	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A
Ejemplo 3	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
Ejemplo 4	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
Ejemplo 5 (Ref.)	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A
Ejemplo 6	A	A	A	A	A	A	a	A	A	A
Ejemplo 7	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A
Ejemplo 8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 9 (Ref.)	B	A	B	A	B	B	A	A	B	A
Ejemplo 10 (Ref.)		A	B	A	B	A-B	B	A	B	A
Ejemplo 11	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A

Evaluación										
	Trabajabilidad para la fabricación de latas	Soldabilidad	Propiedad adhesiva de película	Propiedad adhesiva de pintura primaria	Propiedad adhesiva de pintura secundaria	Resistencia a la corrosión bajo una película revestida	Resistencia a la corrosión sin lacado	Resistencia a la tinción de sulfuro	Resistencia al óxido tras retorta	Humectabilidad
Ejemplo 12 (Ref.)	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
Ejemplo 13	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 14	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 16 (Ref.)	B	A	B	B	B	B	-	A	B	A
Ejemplo 17 (Ref.)	B	B	B	A	B	A-B	-	A	B	A
Ejemplo 18	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A
Ejemplo 19 (Ref.)	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A

[Tabla 5B]

Evaluación										
	Trabajabilidad para la fabricación de latas	Soldabilidad	Propiedad adhesiva de película	Propiedad adhesiva de pintura primaria	Propiedad adhesiva de pintura secundaria	Resistencia a la corrosión bajo una película revestida	Resistencia a la corrosión sin lacado	Resistencia a la tinción de sulfuro	Resistencia al óxido tras retorta	Humectabilidad
Ejemplo 20	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A
Ejemplo 21	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A
Ejemplo 22	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 23 (Ref.)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 24 (Ref.)	A	A	A	A	A	A-B	A	A	A	A
Ejemplo 25	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
Ejemplo 26 (Ref.)	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
Ejemplo 27	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 28	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo 29	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo comp. 1	C	D	A	A	A	A	C-D	A	A	A

Evaluación										
	Trabajabilidad para la fabricación de latas	Soldabilidad	Propiedad adhesiva de película	Propiedad adhesiva de pintura primaria	Propiedad adhesiva de pintura secundaria	Resistencia a la corrosión bajo una película revestida	Resistencia a la corrosión sin lacado	Resistencia a la tinción de sulfuro	Resistencia al óxido tras retorta	Humectabilidad
Ejemplo comp. 2	D	A	D	D	D	D	A	D	B	C
Ejemplo comp. 3	D	D	D	D	D	D	C	B	B	A
Ejemplo comp. 4	C-D	C-D	C-D	C-D	C-D	C-D	-	A	A	A
Ejemplo comp. 5	D	D	C-D	C-D	C-D	B	C	B	B	A
Ejemplo comp. 6	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo comp. 7	A	A	A	A	A	D	A	A	D	D
Ejemplo comp. 8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D

5 Puede encontrarse que los Ejemplos 1 a 29 de acuerdo con la presente invención mostraron excelentes  
trabajabilidad de fabricación de latas, soldabilidad, propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de  
pintura primarias, propiedades adhesivas de pintura secundarias, resistencia a la corrosión bajo una película  
10 revestida, resistencia a la corrosión sin lacado, resistencia a la tinción con sulfuro, resistencia al óxido tras la retorta,  
y humectabilidad. Por otro lado, se encontró que los Ejemplos Comparativos 1 a 8, que no satisfacen parte de los  
requisitos de la presente invención, eran inferiores en al menos una de la trabajabilidad de fabricación de latas, la  
soldabilidad, las propiedades adhesivas de película, las propiedades adhesivas de pintura primarias, las propiedades  
adhesivas de pintura secundarias, la resistencia a la corrosión bajo una película revestida, la resistencia a la  
corrosión sin lacado, la resistencia a la tinción con sulfuro, la resistencia al óxido tras la retorta, y la humectabilidad  
deterioradas.

15 Estas son descripciones detalladas de realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención. Sin embargo,  
la presente invención no se limita a los ejemplos que se han descrito anteriormente. Es obvio que un experto con un  
conocimiento habitual en un campo técnico al que pertenece la presente invención es capaz de lograr diversos  
ejemplos de modificación o ejemplos de ajuste dentro del alcance técnico expuesto en las reivindicaciones, y debe  
entenderse que estos ejemplos de modificación y ejemplos de ajuste pertenecen naturalmente al alcance técnico de  
la presente invención.

#### **Aplicabilidad industrial**

20 La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la presente invención muestra excelente trabajabilidad de  
fabricación de latas, soldabilidad, propiedades adhesivas de película, propiedades adhesivas de pintura primarias,  
propiedades adhesivas de pintura secundarias, resistencia a la corrosión bajo una película revestida, resistencia a la  
corrosión sin lacado, resistencia a la tinción con sulfuro, resistencia al óxido tras la retorta, y humectabilidad, y en  
particular, es útil como una hoja de acero para un recipiente pelliculado con un laminado.

#### **Lista de signos de referencia**

- A Hoja de acero laminada en frío
- 25 B Chapado
- C Película compuesta
- S Hoja de acero para un recipiente
- 1-9 Hoja base

**REIVINDICACIONES**

1. Una hoja de acero para un recipiente, comprendiendo la hoja de acero  
una hoja de acero laminada en frío o una hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni, y
- 5 una película compuesta formada en la hoja de acero laminada en frío o la hoja de acero chapada laminada en frío a través de un proceso de electrólisis en una disolución que contiene:  
al menos un ion de metal seleccionado del grupo que consiste en un ion de Sn, un ion de Fe, y un ion de Ni;  
un ion de Zr;
- 10 un ion de ácido nítrico;  
un ion de amonio; y  
al menos uno de un ion de ácido fosfórico y una resina fenólica, en la que  
la película compuesta contiene Zr de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en:
- 15 Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico;  
Fe de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico; y  
Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de metal Ni, y  
al menos uno de un compuesto de ácido fosfórico de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P, y la resina fenólica de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C, y en la que la película compuesta no contiene sustancialmente Cr.
- 20
2. La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que  
la disolución contiene adicionalmente un ion de flúor, y  
la película compuesta contiene adicionalmente un compuesto de flúor de no más de 0,1 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de F.
- 25
3. La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que  
la hoja de acero chapada laminada en frío tiene al menos una superficie lateral que incluye al menos una de una capa chapada con Sn que contiene Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico, y una capa chapada en Ni que contiene Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico.
- 30
4. La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que  
la al menos una superficie lateral de la hoja de acero chapada laminada en frío tiene la capa chapada en Sn, y  
al menos parte de la capa chapada en Sn está aleada con la hoja de acero laminada en frío a través de un tratamiento de reflujo de estaño.
- 35
5. La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que  
la al menos una superficie lateral de la hoja de acero chapada laminada en frío tiene la capa chapada en Sn, y  
se proporciona, por debajo de la capa chapada en Sn, una capa chapada en Ni, una capa chapada en aleación de Fe-Ni, o una capa chapada por difusión de Ni obtenida a través de un tratamiento térmico después del chapado con Ni.
- 40
6. La hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 5, en la que  
la al menos una superficie lateral de la hoja de acero chapada laminada en frío tiene la capa chapada en Sn, y

toda o parte de la placa chapada en Sn está aleada con la hoja de acero laminada en frío a través de un tratamiento de reflujo de estaño.

7. Un método de fabricación de una hoja de acero para un recipiente, que incluye:

5 aplicar un proceso de electrólisis a una hoja de acero laminada en frío o una hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni en una disolución que contiene:

al menos un ion metálico de un ion de Sn, un ion de Fe, y un ion de Ni;

un ion de Zr;

un ion de ácido nítrico;

un ion de amonio; y

10 al menos uno de un ion de ácido fosfórico y una resina fenólica, para precipitar sobre la hoja de acero laminada en frío o la hoja de acero chapada laminada en frío, y

formar una película compuesta que contiene Zr de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Zr metálico, al menos un elemento de:

Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico;

15 Fe de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Fe metálico; y Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico, y

al menos uno de un compuesto de ácido fosfórico de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de P, y una resina fenólica de 0,1 a 50 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de C, en el que la película compuesta no contiene sustancialmente Cr.

20 8. El método de fabricación de una hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 7, en el que

la hoja de acero chapada laminada en frío tiene al menos una superficie lateral que incluye al menos una de una capa chapada con Sn que contiene Sn de 0,3 a 20 g/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Sn metálico, y una capa chapada en Ni que contiene Ni de 5 a 2000 mg/m<sup>2</sup> en unidades equivalentes de Ni metálico.

25 9. El método de fabricación de una hoja de acero para un recipiente de acuerdo con la reivindicación 8, en el que

la hoja de acero chapada laminada en frío tiene dicha al menos una superficie lateral que incluye la capa chapada en Sn, y

30 una capa chapada en Ni, una capa chapada en aleación de Fe-Ni, o una capa chapada por difusión de Ni obtenida a través de un tratamiento térmico después del chapado en Ni se dispone bajo la capa chapada en Sn.

10. El método de fabricación de una hoja de acero para un recipiente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que incluye adicionalmente

35 después de la formación de la película compuesta sobre la hoja de acero laminada en frío o la hoja de acero laminada en frío chapada con al menos un metal de Sn, Fe y Ni, aplicar un proceso de limpieza de un proceso de inmersión o proceso de pulverización con agua caliente a no menos de 40 °C durante no menos de 0,5 segundos.

FIG. 1

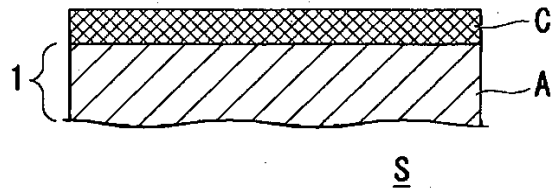


FIG. 2

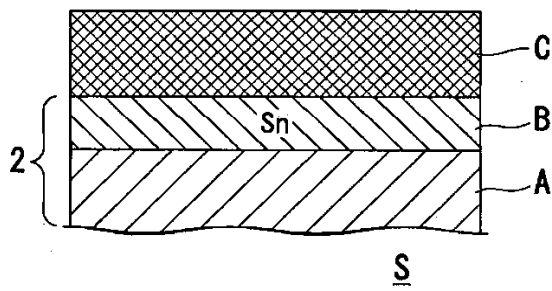


FIG. 3

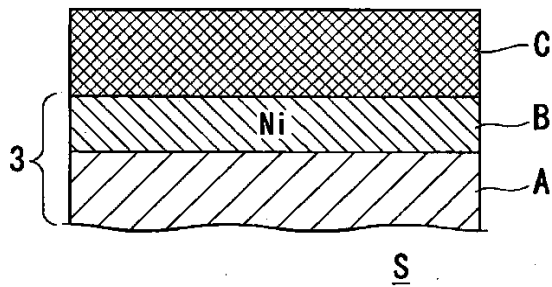




FIG. 4

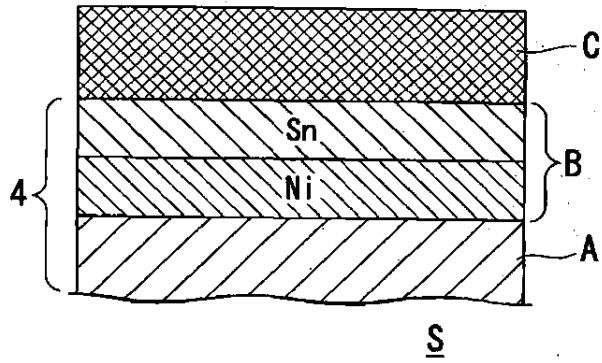


FIG. 5

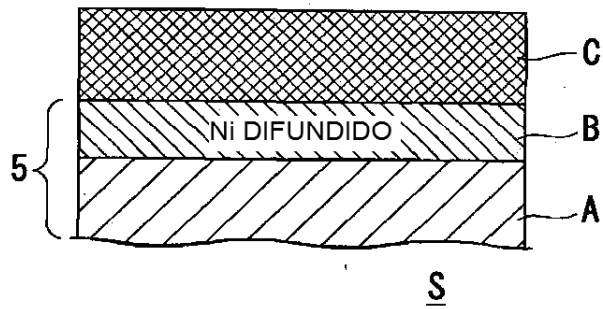


FIG. 6

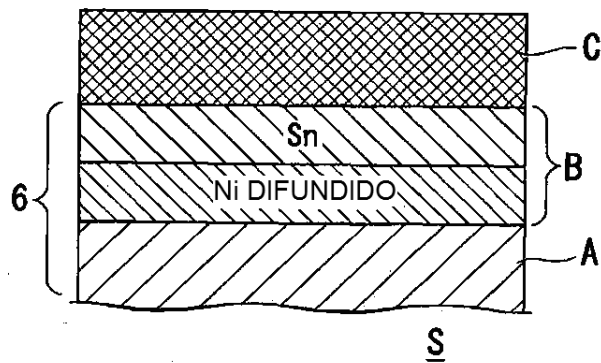


FIG. 7

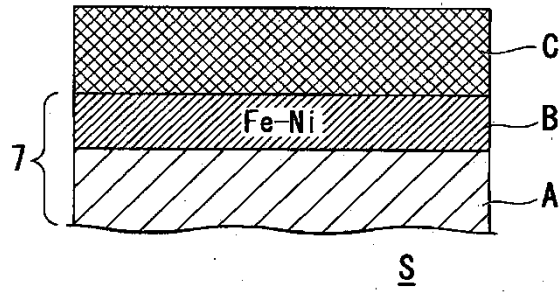


FIG. 8

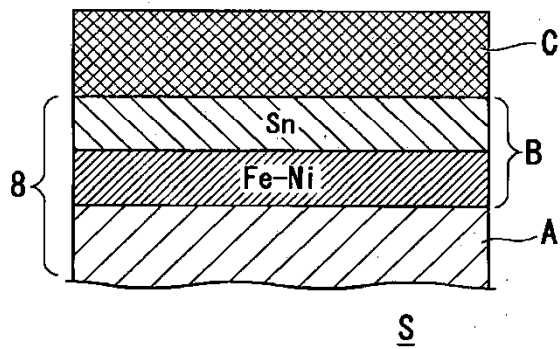


FIG. 9

