

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 826**

51 Int. Cl.:

**B32B 15/08** (2006.01)

**B32B 15/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012** **E 12176329 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2684688**

54 Título: **Procedimiento para producir un sustrato revestido con polímero para aplicaciones de envasado y un sustrato revestido con polímero producido mediante el mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.06.2017**

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)**  
**Wenckebachstraat1**  
**NL-1951 JZ VELSEN-NOORD, NL**

72 Inventor/es:

**PENNING, JAN PAUL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 620 826 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un sustrato revestido con polímero para aplicaciones de envasado y un sustrato revestido con polímero producido mediante el mismo

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

10 Los productos de laminación de estaño incluyen hojalata, usualmente como hojalata electrolítica, acero revestido con cromo electrolítico (ECCS, también referido como acero exento de estaño o TFS), y chapa negra, el acero sin revestir. Los aceros de envasado se están utilizando cada vez más en forma de hojalata o ECCS sobre los cuales se aplica un revestimiento orgánico. En el caso de la hojalata, este revestimiento orgánico es usualmente una laca mientras que en el caso de ECCS, se usan cada vez más revestimientos poliméricos termoplásticos tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) o polipropileno (PP), tal como en el caso del Protact<sup>®</sup>.

15 El acero para envasado se proporciona como productos de hojalata de simple o doble reducción generalmente en espesores de entre 0,13 y 0,49 mm. Un producto de hojalata de simple reducción (SR, por sus siglas en inglés) se lamina en frío directamente hasta el espesor de acabado y luego se somete a un recocido de recristalización, ya sea mediante recocido de recristalización discontinuo (BA) o continuo (CA), y finalmente se aplica una laminación ligera de acabado. Esta laminación ligera de acabado pretende corregir cualquier defecto de la forma, para introducir una cierta textura o rugosidad superficial y evitar la ductilidad discontinua al conformar el sustrato en un producto mediante por ejemplo, embutición profunda. La laminación ligera de acabado elimina el alargamiento en el punto de fluencia de la curva de tracción. Un producto de hojalata de doble reducción (DR, por sus siglas en inglés) se somete a una primera reducción en frío hasta alcanzar un espesor intermedio, se sigue con recocido de recristalización y luego se aplica una segunda reducción en frío hasta el espesor final. El producto DR resultante es más rígido, duro y fuerte que el producto SR, haciendo posible que los clientes utilicen acero de menor espesor en sus aplicaciones. Estos aceros de envasado SR y DR sin revestir, laminados en frío, recocidos por recristalización y opcionalmente sometidos a laminación ligera de acabado son referidos como chapa negra. La primera y la segunda reducción en frío se pueden proporcionar en forma de una reducción por laminación en frío en un laminador tándem de laminación en frío que comprende usualmente una pluralidad de (usualmente 4 o 5) cajas de laminación.

Después del recocido del sustrato SR y la laminación ligera de acabado o segunda reducción en frío del sustrato DR, el sustrato se reviste con la capa relevante de revestimiento metálico para producir hojalata o ECCS antes de revestir con un revestimiento polimérico.

30 Después de revestir el sustrato SR o DR con el revestimiento metálico, el sustrato tiene ciertas propiedades mecánicas. Estas propiedades mecánicas pueden cambiar con el paso del tiempo, y pueden cambiar más rápidamente si la temperatura es superior a la temperatura ambiente. Estas temperaturas elevadas se producen, por ejemplo, cuando se reviste el sustrato con un revestimiento polimérico termoplástico. Revestir el sustrato con un revestimiento polimérico termoplástico implica típicamente las etapas de precalentar el sustrato, aplicar el revestimiento polimérico, y opcionalmente postcalentar el sustrato revestido con polímero y posteriormente enfriar el sustrato revestido con polímero. Las temperaturas a emplear en las etapas de precalentamiento y postcalentamiento dependerán de la naturaleza y propiedades térmicas del polímero o polímeros termoplásticos que comprenden el revestimiento, siendo en la mayoría de los casos superiores a 200°C. El envejecimiento acelerado que tiene lugar a estas temperaturas elevadas hace que se produzca de nuevo el alargamiento en el punto de fluencia. Al conformar estos sustratos envejecidos en una aplicación de envasado, se pueden desarrollar bandas de Lüder. Las bandas de Lüder son marcas o depresiones alargadas, con frecuencia visibles a simple vista, que se forman a lo largo de la longitud de una probeta en un ángulo de aproximadamente 45° al eje de carga. Causadas por deformación plástica localizada, son el resultado de una ductibilidad discontinua (no homogénea). Estas bandas de Lüder son poco estéticas y deben evitarse en los productos acabados.

45 El documento de patente WO94/23858 describe un procedimiento para producir sustratos de acero revestidos con polímero que comprenden un revestimiento a base de metal y un revestimiento polimérico. Estos sustratos de acero revestidos con polímero se someten a una segunda etapa de laminación en frío con una reducción de 20 a 35% para producir un sustrato con doble reducción.

50 Es un objeto de la invención, proporcionar un sustrato SR o DR revestido con polímero que está sustancialmente exento de alargamiento en el punto de fluencia.

Es también un objeto de la invención, proporcionar un sustrato SR o DR revestido con polímero en el que el revestimiento polimérico tiene una mayor resistencia al craqueo por tensión medioambiental.

55 Uno o ambos de estos objetos se logran mediante un procedimiento para producir un sustrato de acero revestido con polímero para aplicaciones de envasado con mayor resistencia al craqueo por tensión medioambiental, que comprende las subsiguientes etapas de:

- producir un sustrato revestido con polímero con una capa de revestimiento polimérico sobre uno o ambos lados de dicho sustrato;

• someter el sustrato revestido con polímero a una operación de estiramiento en donde la operación de estiramiento se logra mediante:

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

5 b. pasar el material a través de un nivelador por estiramiento.

Por "subsiguiente" se entiende un orden en el tiempo. Esto no significa necesariamente que las etapas del procedimiento vayan inmediatamente una detrás de otra. Se proporcionan realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes.

10 El acero laminado en caliente se lamina en frío para producir: i) un sustrato de acero con reducción simple (SR), o ii) un sustrato de acero con reducción doble (DR) que se sometió a un recocido de recristalización entre la primera y la segunda etapa de laminación en frío. El sustrato de acero SR con laminación ligera de acabado puede haber sido sometido a recocido de recristalización. Los sustratos se denominan sustratos laminados en crudo si los sustratos SR no han sido sometidos a recocido de recristalización después de la etapa de laminación en frío.

15 Con el fin de lograr una fuerte unión entre un polímero termoplástico y un sustrato metálico es necesario utilizar temperaturas elevadas y/o tratamientos térmicos como los antes mencionados precalentamiento de sustrato y el postcalentamiento opcional del sustrato revestido con polímero. Estos tratamientos térmicos pueden afectar negativamente las propiedades mecánicas intrínsecas del sustrato de acero, debido a efectos de envejecimiento. Se ha descubierto que es posible mejorar las propiedades mecánicas intrínsecas del sustrato de acero revestido con polímero después de dicho tratamiento térmico, estirando el sustrato de acero revestido con polímero en una  
20 pequeña parte (es decir, entre 0 - 3%, preferiblemente al menos 0,2%, más preferiblemente al menos 0,5%) a través de p.ej., laminación ligera de acabado o pasar el material a través de un nivelador por estiramiento. Dicho tratamiento no sólo sirve para mejorar las propiedades mecánicas intrínsecas (p.ej., eliminar/reducir el alargamiento en el punto de fluencia, mejorar la relación Rm/Rp, etc.), sino que también se puede usar para mejorar la forma de la banda (p.ej., reducir el grado de convexidad). Además, dicho procedimiento de acondicionamiento del material  
25 también se puede usar potencialmente para modificar la estructura superficial. El sustrato no se somete a extensas reducciones durante el estiramiento.

Los autores de la esta invención han descubierto que el desarrollo del craqueo por tensión en sustratos de acero revestidos con polímero para aplicaciones de envasado, está directamente relacionado con el comportamiento mecánico del sustrato. Existe una fuerte correlación entre la aparición del craqueo por tensión y las áreas donde  
30 el sustrato muestra una deformación localizada no homogénea debido al fenómeno de ductibilidad discontinua (bandas de Lüder). Estos fenómenos de ductibilidad discontinua se suprimen usando laminación ligera de acabado o nivelador por estiramiento sobre el sustrato revestido con polímero. Los autores de esta invención han descubierto sorprendentemente que, contrariamente a los procedimientos normales, el sustrato se puede someter a laminación ligera de acabado o nivelación por estiramiento al tiempo que el sustrato ya está revestido con el revestimiento  
35 polimérico mientras que normalmente el sustrato se somete a laminación ligera de acabado o nivelación por estiramiento antes de aplicar el revestimiento polimérico al sustrato. El procedimiento según la invención elimina el riesgo de que se produzca o se vuelva a producir el fenómeno de ductibilidad discontinua como resultado del tratamiento térmico del sustrato necesario para adherir el revestimiento polimérico al sustrato. La operación de estiramiento no tiene efectos perjudiciales sobre el revestimiento polimérico propiamente dicho, ni sobre la adherencia del mismo al sustrato (no)revestido. No se produce ningún daño ni craqueo. Por ejemplo, la laminación de película de una película de PET requiere precalentar el sustrato a temperaturas superiores a 220°C y/o postcalentar después del revestimiento. En un procedimiento de laminación de película colada el polímero fundido se aplica sobre el sustrato, que puede haber sido precalentado. La temperatura de fusión del PET es de aproximadamente 250°C, dependiendo del tipo de PET. Para revestimientos a base de un polímero diferente  
40 de anteriormente mencionado las temperaturas también difieren. El procedimiento según la invención, también elimina el riesgo de que se produzca o se vuelva a producir el fenómeno de ductibilidad discontinua como resultado del tratamiento térmico del sustrato durante el reflujo de la capa de estaño o recocido de homogeneización del revestimiento metálico y el sustrato antes de aplicar el revestimiento polimérico.

En el procedimiento según la invención, se proporciona una plancha o banda de acero adecuada para producir una  
50 banda de acero laminada en caliente baja en carbono, extra baja en carbono o ultra baja en carbono, para producir acero para envases mediante laminación en caliente a una temperatura de acabado mayor que o igual al punto de transformación Ar<sub>3</sub>. El impacto del tratamiento térmico antes (precalentamiento), durante o después (postcalentamiento) de la aplicación del revestimiento polimérico sobre las propiedades mecánicas del sustrato de acero en masa varía según la composición del acero, p.ej., contenido en carbono del acero, e historia de procesamiento mecánico del material, p.ej., grado de reducción por laminación en frío, recocido continuo o  
55 discontinuo. En el caso de aceros de bajo contenido en carbono (que varía hasta aproximadamente 0,15% en peso de C, pero para fines de envasado es normalmente hasta aproximadamente 0,05% en peso) o aceros de muy bajo contenido en carbono (típicamente hasta aproximadamente 0,02% en peso de C) el alargamiento a la fluencia y el esfuerzo último se pueden ver afectados, como resultado de que el carbono pasa a la disolución. También, se

observa un grado variable de alargamiento en el punto de fluencia después de este tratamiento térmico, para las calidades de acero de carbono por recocido continuo o discontinuo.

En una realización, el revestimiento polimérico termoplástico es un sistema de revestimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, aunque también pueden incluir resinas acrílicas, poliamidas, policloruro de vinilo, resinas fluorocarbonadas, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados, y/o copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos. Con fines aclaratorios:

- 10 • El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido nafatalen dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexano dimetanol, neopentilglicol etc. Se pueden usar en forma conjunta más de dos tipos de ácidos dicarboxílicos o glicoles.
- 15 • Las poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- Las resinas acrílicas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico o acrilamida.
- Las resinas de poliamida incluyen, por ejemplo, los denominados Nailon 6, Nailon 66, Nailon 46, Nailon 610 y Nailon 11.
- 20 • El policloruro de vinilo incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo, con etileno o acetato de vinilo.
- Las resinas fluorocarbonadas incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno trifluorado monoclorado, resina hexafluorada etileno-propileno, polifluoruro de vinilo y polifluoruro de vinilideno.
- Los polímeros funcionalizados, por ejemplo, mediante injerto de anhídrido meleico, incluyen, por ejemplo, polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de etileno y acrilato modificados, y etileno y acetatos de vinilo modificados.

Se pueden usar mezclas de dos o más resinas. Además, la resina se puede mezclar con anti-oxidantes, estabilizadores térmicos, absorbedores de UV, plastificantes, pigmentos, agentes nucleante, agentes antiestáticos, agentes antiadherentes, agentes antibloqueo, etc. El uso de dichos sistemas de revestimiento polimérico termoplástico ha demostrado que proporcionan excelente rendimiento en la fabricación de latas y usos de la lata, tal como período de conservación.

En una realización, el sustrato consiste en hojalata, chapa negra o ECCS.

Los sustratos de acero se pueden proporcionar con un revestimiento metálico, tal como estaño (hojalata), cromo (ECCS) u otros metales tal como níquel, o pueden estar sin revestir (chapa negra). Estos sustratos revestidos o sin revestir se pueden someter a tratamiento térmico, por ejemplo, para refluir el estaño, para dejar que el estaño se difunda en el sustrato y formar diversos tipos de aleaciones de FeSn o después en el procedimiento de producción como resultado de la aplicación del revestimiento polimérico.

Además del revestimiento metálico, se pueden aplicar tratamientos químicos, tales como tratamientos de pasivación o la aplicación de revestimientos de conversión química al sustrato de acero revestido o sin revestir con el fin de i) proporcionar protección frente a la oxidación y ii) mejorar la adherencia del revestimiento orgánico o polimérico subsiguientemente aplicado al sustrato. Para la hojalata, se pueden emplear los tratamientos de pasivación bien conocidos '300' o '311' con disoluciones de cromo hexavalente. También, se pueden utilizar otros tratamientos químicos que excluyen el uso de cromo hexavalente, por ejemplo, los tratamientos con disoluciones que contienen especies de cromo hexavalente o disoluciones completamente exentas de cromo. La invención utiliza todos estos tratamientos porque la operación de estiramiento tiene un efecto sobre el sustrato de acero, pero no afecta significativamente al revestimiento metálico, el revestimiento por pasivación o conversión o el revestimiento polimérico. El cromo hexavalente se considera actualmente como una sustancia perjudicial que es potencialmente peligrosa para el medioambiente y constituye un riesgo en términos de la seguridad de los operarios. Existe por lo tanto un incentivo para desarrollar revestimientos metálicos alternativos que sean capaces de reemplazar hojalata y ECCS convencionales, sin necesidad de recurrir al uso de cromo hexavalente durante la fabricación y minimizar, o incluso eliminar, el uso del estaño por motivos económicos. Los autores de la presente invención han descubierto que es particularmente ventajoso producir la capa de revestimiento Cr-CrOx depositando la capa de Cr-CrOx en una etapa de chapado a partir de una disolución de chapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal opcional que aumenta la conductividad, un despolarizador opcional, un tensoactivo opcional y a lo que se puede añadir un ácido o base para ajustar el pH como se describe en el documento de patente en tramitación con la presente EP12162415.9, que se incorpora en esta memoria como referencia. Los autores de la presente invención han descubierto que la disolución de chapado de cromo trivalente

en la que el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal que aumenta la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro, preferiblemente en donde las especies catiónicas en el agente quelante, la sal que aumenta la conductividad y el despolarizador es potasio, es particularmente eficaz en aplicar una capa de Cr-CrOx en una etapa del procedimiento.

- 5 Se ha descubierto que un revestimiento de Cr-CrOx producido a partir de un procedimiento de electrochapado basado en cromo trivalente proporciona una excelente adherencia a revestimientos orgánicos, tales como lacas y capas de revestimiento termoplástico. El material según la invención, se puede usar para reemplazar ECCS en las mismas aplicaciones, puesto que éste tiene características de producto similares. Comenzando por un espesor del revestimiento de Cr-CrOx  $\geq 20$  mg Cr/m<sup>2</sup> ya se traduce en una mejora significativa en comparación con las muestras exentas de un revestimiento de Cr-CrOx y cuando se comienza por un espesor de aproximadamente 60 mg Cr/m<sup>2</sup> el rendimiento es ya idéntico al de los productos actualmente comercializados que se producen usando disoluciones a base de Cr(VI).

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

- 15 Sorprendentemente, se ha descubierto que es posible electrodepositar una capa de revestimiento de metal de cromo o de óxido de cromo a partir de este electrolito en una sola etapa de procedimiento. Partiendo de la técnica anterior, se deduce que la adición de un agente tampón al electrolito, como p.ej., ácido bórico, se considera indispensable para hacer posible la electrodeposición de metal de cromo. Asimismo, también se ha anunciado que no es posible depositar metal de cromo y óxido de cromo partiendo del mismo electrolito, debido a este efecto tampón (siendo necesario un agente tampón para la electrodeposición del metal de cromo pero excluye la formación de óxidos de cromo y *vice versa*). Sin embargo, se ha descubierto que no era indispensable dicha adición de un agente tampón para depositar metal de cromo, siempre que se aplicara una densidad de corriente catódica suficientemente alta.

- 20 Con respecto al procedimiento de electrodeposición del revestimiento de Cr-CrOx a partir de electrolitos a base de cromo trivalente, es importante evitar/minimizar la oxidación del cromo trivalente a su estado hexavalente en el ánodo. Los materiales de ánodo adecuados consisten en grafito, titanio platinado y titanio proporcionado con un revestimiento de óxido metálico mixto que contiene óxido de iridio y óxido de tántalo. En una realización preferida, el ánodo consiste en un ánodo de titanio platinado.

- 25 Según un segundo aspecto, la invención también se materializa en un sustrato de acero revestido con polímero sometido a laminación ligera de acabado o nivelación por estiramiento, para aplicaciones de envasado con mayor resistencia al craqueo por tensión medioambiental, en donde el sustrato revestido con polímero se dota de una capa de revestimiento polimérico sobre uno o ambos lados de dicho sustrato y en donde el sustrato de acero revestido con polímero era material pasado a través de un laminador de acabado y se aplicó una reducción de espesor entre 0 - 3%, preferiblemente de al menos 0,2%, o pasado a través de un nivelador por estiramiento.

- 30 Según un tercer aspecto, la invención también se materializa en el uso del material producido según la invención o del sustrato de acero revestido con polímero para aplicaciones de envasado con mayor resistencia al craqueo por tensión medioambiental para la producción de una lata o recipiente para envasar un producto, preferiblemente un producto alimenticio, una bebida o un producto alimenticio o bebida para mascotas, o para el envasado de aerosoles o de línea general tal como pintura.

- 35 El craqueo por tensión medioambiental tiene lugar típicamente cuando la reducción del sustrato durante la conformación de la lata es pequeña. Las altas deformaciones no se traducen en bandas de Lüder y por lo tanto tampoco se produce el craqueo por tensión medioambiental. A bajas deformaciones, tal como en la cúpula de la lata de aerosol o bebida las reducciones son pequeñas y pueden dar lugar a la formación de bandas de Lüder. Se cree que la ductibilidad discontinua del sustrato de acero da lugar más bien a una deformación elástica que plástica del revestimiento polimérico, lo que a su vez produce una mayor susceptibilidad en lo que se refiere al craqueo por tensión medioambiental. Mediante la laminación ligera de acabado o nivelación por estiramiento, se evitan estas tensiones elásticas en la capa de polímero debido a que no se produce el comportamiento de ductibilidad discontinua.

- 40 Las realizaciones preferidas se proporcionan en las reivindicaciones independientes. Las condiciones de procesamiento preferidas se explicaron anteriormente en esta memoria en las que se elucidan las reivindicaciones del procedimiento. La invención se explica ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos y figuras no limitativos.

- 45 La Figura 1, muestra una curva de tensión-deformación de sustrato de acero estándar revestido con PET y la Figura 2, muestra la misma después de someter el sustrato de acero estándar revestido con PET a una reducción por laminación ligera de acabado del 1%. La Figura 3, muestra una curva de tensión-deformación de un sustrato de acero después ser expuesto a dos tratamientos térmicos secuenciales que simulan un recocido de homogeneización

y una laminación térmica y la Figura 4, muestra la misma después de una reducción por laminación ligera de acabado del 1%.

#### Ejemplo 1 - Tratamiento térmico de laminación térmica

5 Se aplicó una película de PET mediante laminación térmica a un sustrato de acero para envase estándar (TH340, acero SR con bajo contenido en carbono y recocido continuo) provisto de un revestimiento metálico ECCS estándar. Estos materiales de chapa plana revestidos con polímero se deformaron posteriormente ya sea mediante un ensayo de embutición de Erichsen o sometiendo al material a un ensayo de impacto por caída de dardo de Gardner. Algunas de las chapas se alimentaron a un laminador de acabado de laboratorio, reduciendo el espesor del material en 1%, antes de aplicar la deformación anteriormente mencionada.

10 Para los laminados de acero y polímero que no recibieron una reducción por laminador de acabado, después de la deformación no se observó visualmente ningún craqueo del revestimiento, incluso en deformaciones bastante grandes como en una copa de Erichsen de 6 mm. Cuando estas muestras deformadas se dejaron expuestas al aire, se desarrolló una cantidad menor de craqueo por tensión durante un período de días. Cuando estas muestras se expusieron a un lubricante o cera, se desarrollaron grietas por tensión en minutos y continuaron creciendo durante  
15 varias horas. Cuando estas muestras se expusieron a etanol, se observó inmediatamente un gran craqueo por tensión que no se desarrolló más con el tiempo. Por lo tanto, el comportamiento observado fue un verdadero fenómeno de craqueo por tensión medioambiental (ESC, por sus siglas en inglés) que se produjo por la combinación de tensión mecánica y contacto con sustancias químicas, siendo ciertas sustancias químicas mucho más agresivas que otras.

20 Durante los experimentos se observó que la deformación en una copa de Erichsen no era homogénea pero mostraba bandas de Lüder, en particular en áreas de libre deformación no soportadas por la matriz de embutición. El craqueo por tensión del revestimiento se desarrolló predominantemente en esas áreas.

Se ha descubierto que las muestras que habían recibido una reducción por laminación ligera de acabado del 1% antes de la deformación no desarrollaron bandas de Lüder durante el ensayo de embutición de Erichsen y no mostraron signos de craqueo por tensión medioambiental después de exposición a etanol.  
25

Las curvas de tensión-deformación de las chapas de acero revestidas con PET con y sin el tratamiento de laminación ligera de acabado se muestran en las figuras 1 y 2. Estas figuras muestran claramente que el alargamiento en el punto de fluencia es eficazmente suprimido por la operación de estiramiento, que sirve de base para la observación que no se encontró formación de bandas de Lüder para las muestras que recibieron la reducción del 1%.  
30

Estos resultados demuestran que se puede suprimir y/o eliminar el ESC del acero revestido con PET siempre que el material esté sustancialmente exento de alargamiento en el punto de fluencia. Este primer ejemplo se centra en contrarrestar los efectos del envejecimiento del material debido a un tratamiento térmico asociado con la aplicación de una película de PET por laminación térmica. Sin embargo, los autores de esta invención han descubierto que también es posible contrarrestar los efectos del envejecimiento del material de los tratamientos térmicos sucesivos a los que el sustrato de acero puede llegar a exponerse durante la aplicación consecutiva de procedimientos de revestimiento, como se demuestra en el Ejemplo 2.  
35

#### Ejemplo 2 - Tratamiento térmico de recocido de homogeneización

40 Un sustrato de acero de hojalata para envasado estándar (TH340, acero con bajo contenido en carbono y recocido continuo, C=0,045%) se expuso a dos tratamientos térmicos: 1. un tratamiento térmico de recocido de homogeneización y 2. un tratamiento térmico de laminación térmica.

Durante el recocido de homogeneización de la hojalata para formar una capa de FeSn, la muestra se calentó a una temperatura de 600°C, se aplicó una velocidad de calentamiento de 100°C/s, se mantuvo a 600°C durante 2 segundos, se enfrió de nuevo a temperatura ambiente soplando gas nitrógeno, se aplicó una velocidad de enfriamiento de 100°C/s seguida de laminación térmica estándar de una película de PET, que incluía precalentar el  
45 acero a una temperatura de 220°C para lograr el sellado/pegado térmico de una película de PET, seguido de postcalentamiento del sustrato a una temperatura superior a 250°C (por encima de la temperatura de fusión del PET) para modificar las propiedades de la película.

Algunas de las chapas se sometieron a laminación ligera de acabado lo que redujo el espesor del material en 1%. Se obtuvieron curvas de tensión-deformación de las muestras con (Figura 3) y sin (Figura 4) exposición al tratamiento de laminación ligera de acabado. Los resultados demuestran claramente que es posible contrarrestar exitosamente los efectos del envejecimiento del material causado por exponer el sustrato de acero en masa a los tratamientos térmicos sucesivos asociados con el recocido de homogeneización y la laminación térmica. Los resultados en relación a ESC fueron similares a los de las muestras del Ejemplo 1.  
50

55 Para aceros ELC y ULC que son propensos al envejecimiento cabe esperar resultados similares.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir un sustrato de acero revestido con polímero para aplicaciones de envasado con mayor resistencia al craqueo por tensión medioambiental, que comprende las subsiguientes etapas de:
- 5 • producir un sustrato revestido con polímero con una capa de revestimiento polimérico sobre uno o ambos lados de dicho sustrato;
- someter el sustrato revestido con polímero a una operación de estiramiento, en donde la operación de estiramiento se logra mediante:
- 10 a. pasar el material a través de un laminador de acabado y aplicar una reducción de espesor entre 0 - 3%, preferiblemente de al menos 0,2%; o mediante
- b. pasar el material a través de un nivelador por estiramiento.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la capa de revestimiento polimérico sobre uno o ambos lados del sustrato se aplica sobre el sustrato mediante laminación de película, laminación de película colada o extrusión directa.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la capa de revestimiento polimérico sobre uno o ambos lados del sustrato consiste en un revestimiento polimérico termoplástico de una sola capa o de múltiples capas, preferiblemente en donde la capa o capas de revestimiento polimérico termoplástico de una sola capa o de múltiples capas es un revestimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, resinas acrílicas, poliamidas, policloruro de vinilo, resinas fluoroarbonadas, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados, y/o copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa de revestimiento polimérico comprende poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBT), o PET y PBT en forma de una mezcla, combinación o copolímero.
- 25 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sustrato de acero consiste en hojalata, chapa negra o ECCS.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sustrato de acero se proporciona con una capa de revestimiento de Cr-CrOx antes de la aplicación del revestimiento polimérico.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde la capa de Cr-CrOx se deposita en una etapa de chapado a partir de una disolución de chapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal opcional que aumenta la conductividad, un despolarizador opcional, un tensioactivo opcional y a lo que se puede añadir un ácido o base para ajustar el pH.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal que aumenta la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro, preferiblemente en donde las especies catiónicas en el agente quelante, la sal que aumenta la conductividad y el despolarizador es potasio.
- 35 9. El sustrato de acero revestido con polímero sometido a laminación ligera de acabado o nivelación por estiramiento, para aplicaciones de envasado con mayor resistencia al craqueo por tensión medioambiental, en donde el sustrato revestido con polímero se dota de una capa de revestimiento polimérico sobre uno o ambos lados de dicho sustrato y en donde el sustrato de acero revestido con polímero era material pasado a través de un laminador de acabado y se aplicó una reducción de espesor entre 0 - 3%, preferiblemente de al menos 0,2%, o pasado a través de un nivelador por estiramiento.
- 40 10. El sustrato de acero revestido con polímero sometido a laminación ligera de acabado o nivelación por estiramiento, para aplicaciones de envasado según la reivindicación 9 producido según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.
- 45 11. El uso del material producido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o el material según la reivindicación 9 o 10, para la producción de una lata o recipiente para envasar un producto, preferiblemente un producto alimenticio, una bebida o un producto alimenticio o bebida para mascotas.
- 50 12. El uso del material producido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o el material según la reivindicación 9 o 10, para la producción de una lata de aerosol o recipiente de aerosol.

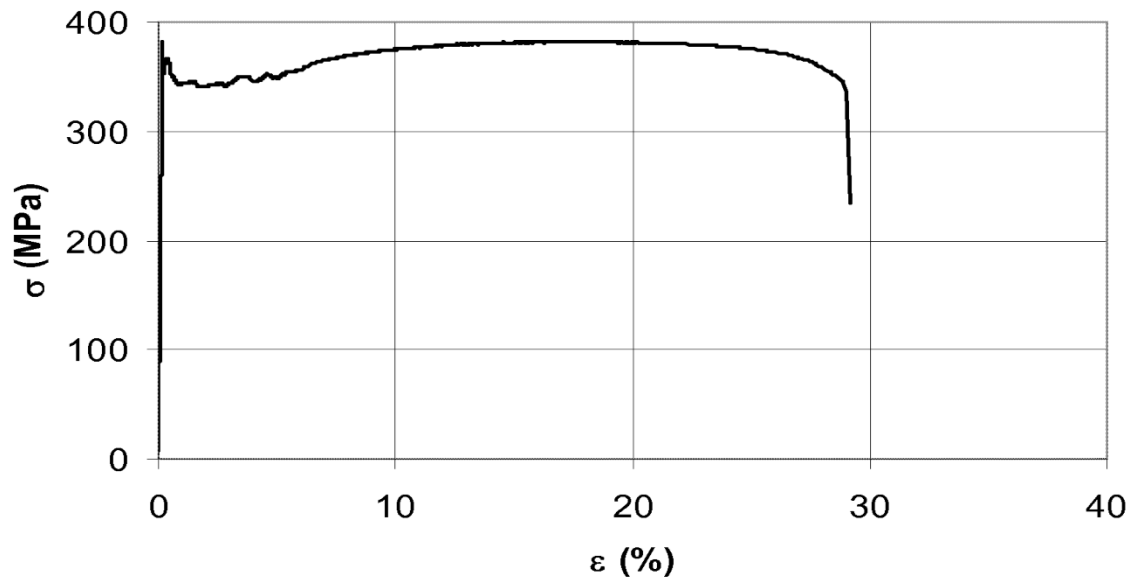


FIGURA 1

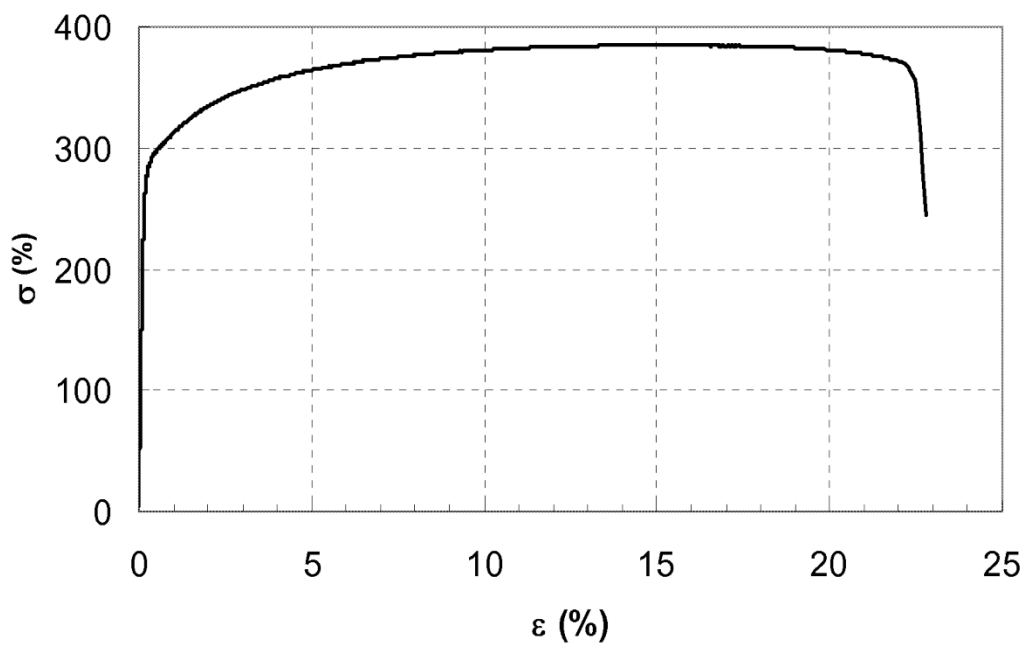


FIGURA 2



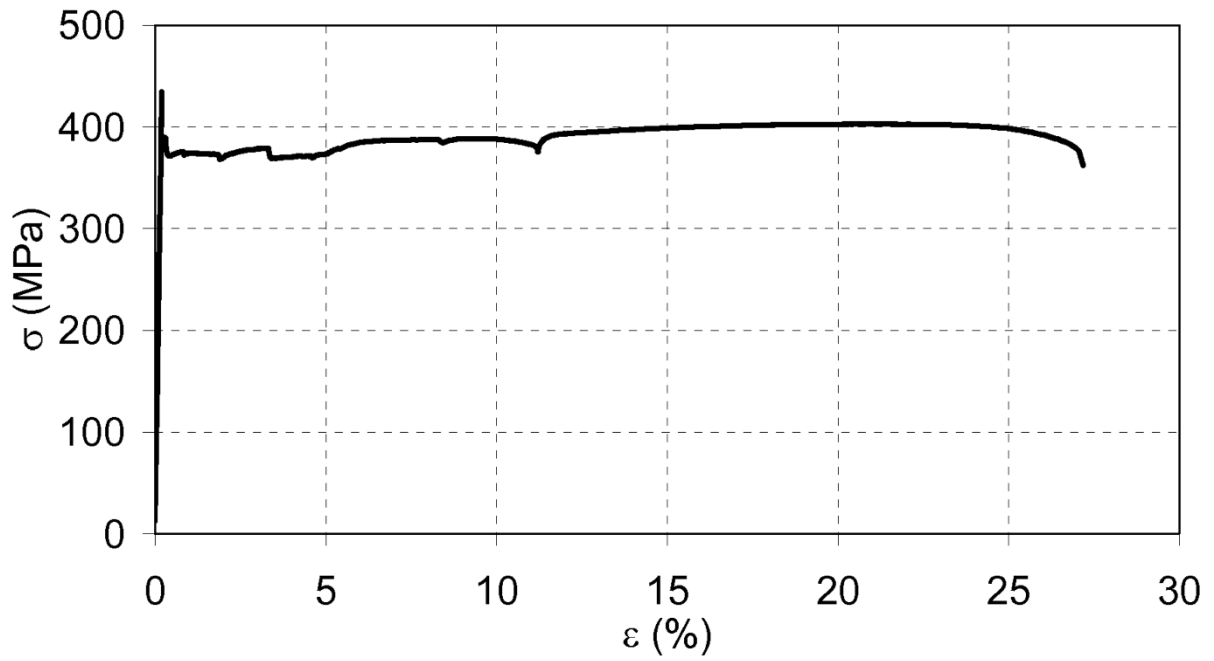


FIGURA 3

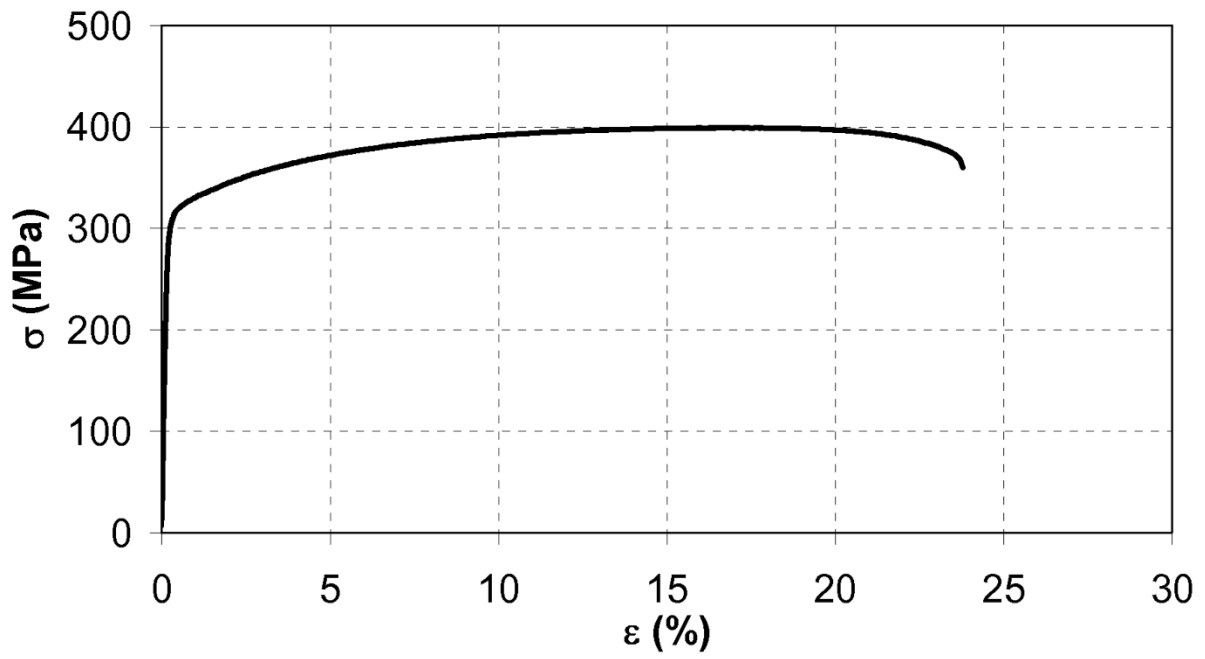


FIGURA 4