

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 870**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)
C25D 11/34 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)
C23C 22/74 (2006.01)
C23C 22/76 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C23G 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2014 E 14175621 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2826569**

54 Título: **Procedimiento para la pasivación de chapa negra en forma de banda**

30 Prioridad:

16.07.2013 DE 102013107506

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2017

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH (100.0%)
Koblenzer Strasse 141
56626 Andernach, DE**

72 Inventor/es:

**SAUER, REINER, DR.;
MARMANN, ANDREA, DR.;
OBERHOFFER, HELMUT, DR.;
KASDORF, TATJANA;
MENZEL, GERHARD;
MATUSCH, DIRK, DR. y
GÖTZ, RAINER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 634 870 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 la pasivación de chapa negra en forma de banda

5 La invención se refiere a un procedimiento para la pasivación de chapa negra en forma de banda, en el que en una primera etapa se forma, mediante un tratamiento electroquímico de la chapa negra, una capa inerte sobre la superficie de chapa negra y en otra etapa se aplica una solución de tratamiento acuosa libre de cromo sobre al menos una superficie de la chapa negra para la formación de una capa de conversión que protege frente a la corrosión, que además forma una capa adhesiva para barnices y materiales de revestimiento orgánicos. Por pasivación se entiende según esto la generación dirigida de una capa protectora (en el presente documento: capa de conversión) sobre la chapa negra, que impide la corrosión de la chapa negra o al menos la ralentiza mucho. La invención se refiere además al uso de chapas negras tratadas de acuerdo con la invención como acero para envases.

15 Para la protección de superficies metálicas frente a la corrosión se conocen procedimientos en los que la superficie metálica se dota de un revestimiento de otro metal, por regla general metal no noble (tal como por ejemplo cinc y cromo). Así se conoce por ejemplo revestir chapas de acero con cinc o cromo o también con estaño (que sin embargo en comparación con el acero es noble). Para la fabricación de envases, en particular en el sector alimentario, se usan por ejemplo chapas extrafinas estañadas de manera muy extensa (hojalatas). Las hojalatas se caracterizan por una muy buena estabilidad frente a la corrosión y un buen comportamiento de conformado así como su soldabilidad y son muy adecuadas por tanto para la fabricación de envases, como por ejemplo latas de bebida.

20 Para proteger también el revestimiento metálico, por ejemplo el revestimiento de estaño en caso de hojalata, frente a la corrosión y generar una buena imprimación fosfatante para barnizados y revestimientos de plástico, se aplican sobre la superficie del revestimiento metálico con frecuencia capas de conversión.

30 Por capas de conversión se entiende capas no metálicas, en la mayoría de los casos inorgánicas, muy delgadas sobre una superficie metálica, que por regla general se generan mediante reacción química de una solución de tratamiento acuosa con la base metálica. Los revestimientos de conversión garantizan en particular en chapas extrafinas una protección frente a la corrosión muy eficaz, una buena imprimación fosfatante para barnizados y plásticos y éstas evitan rozamiento superficial y desgaste. El documento JP 59089776-A muestra un procedimiento para el tratamiento previo de una banda de acero en un procedimiento continuo de recocido de banda antes de un revestimiento de conversión con una solución de tratamiento que contiene fosfato, en el que se somete a recocido la banda de acero en primer lugar en un horno para recocer bandas continuas, después se enfría con agua o vapor de agua, opcionalmente se somete a decapado y se lava y a continuación se trata electroquímicamente en un electrolito con conexión de la banda de acero como ánodo para generar una superficie adecuada para la aplicación de la solución de tratamiento que contiene fosfato. El documento EP 1 060 032 A2 muestra un procedimiento continuo para el tratamiento previo de chapa negra como acero para envases, en el que una chapa negra laminada en frío, recocida se limpia en solución alcalina de NaOH de manera electrolítica y después se aplica sobre la chapa negra una solución acuosa de tratamiento de conversión con fosfato por medio de pulverización o revestimiento por rodillos.

45 Dependiendo del sustrato se diferencia en la aplicación de capas de conversión entre fosfatado con hierro, cinc o manganeso, fosfatado electrolítico o procedimientos de cromato, oxalato y anodización. Como protección frente a la corrosión muy eficaz han resultado las capas de conversión que contienen cromo. En el caso de una cromatación se trata la superficie metálica con una solución ácida, que contiene iones cromo(VI), reduciéndose cromo(VI) en cromo(III). Mediante el tratamiento se forma en la superficie metálica una capa de conversión que contiene cromo que protege frente a la corrosión.

50 Sin embargo los compuestos de cromo(VI) son gravemente tóxicos y carcinógenos. Para aplicaciones en la construcción de automóviles y en electrodomésticos se prohibió en la UE ya la pasivación de superficies metálicas con sustancias que contienen cromo(VI). Por este motivo se desarrollaron en el estado de la técnica capas de conversión libres de cromo. Se conocen procedimientos para la generación de capas de conversión libres de cromo sobre superficies metálicas, en particular de aleaciones metálicas como acero así como de superficies de cinc o aluminio, por ejemplo por el documento WO 97/40208-A y el documento EP 2532769 A1. El documento DE 10161383 A1 divulga un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con soluciones de tratamiento acuosas, que están libres de compuestos de cromo(VI) y contienen un agente formador de película orgánico de un material de polímero, cationes o fluorocomplejos de cationes del grupo de titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y boro así como un compuesto orgánico en forma de partículas, en el que la solución de tratamiento acuosa se aplica por ejemplo en un procedimiento de no-enjuagado directamente sobre la superficie metálica o sobre una capa de óxido/hidróxido que se encuentra sobre la superficie metálica. En el documento WO 2008/119675 se han descrito soluciones de tratamiento para la generación de capas de conversión libres de cromo, que contienen cationes oxo e iones de complejo de halógeno, que conducen a capas de conversión incoloras y fácilmente iridiscentes.

60 La hojalata tiene propiedades excelentes como material de envase para alimentos y se fabrica y se procesa desde hace muchas décadas para este fin. El estaño, que representa en la hojalata el revestimiento que inhibe la corrosión, se ha vuelto sin embargo debido a la escasez mundial de recursos un material relativamente valioso. Como alternativa a la hojalata se conocen en particular para su uso como acero para envases por el estado de la técnica,

chapas de acero revestidas electrolíticamente con cromo, que se designan como chapa de acero libre de estaño ("Tin Free Steel", TFS) o como "Electrolytic Chromium Coated Steel (ECCS)". Estas chapas de acero libres de estaño se caracterizan por un lado por una buena capacidad de adhesión para barnices o revestimientos protectores orgánicos (por ejemplo de PP o PET), por otro lado presentan sin embargo inconvenientes considerables en la realización del procedimiento de revestimiento debido a las propiedades tóxicas y perjudiciales para la salud de los materiales que contienen cromo VI usados para el revestimiento.

Por tanto, el objetivo de la presente invención consiste en facilitar un acero para envases libre de cromo, que sea adecuado como sustituto para chapa de acero libre de estaño (TFS o ECCS) y como sustituto para hojalata y en particular tanto con respecto a la estabilidad frente a la corrosión como también con respecto a la capacidad de adhesión para barnices o revestimientos orgánicos debe ser comparable con hojalata o chapa de acero libre de estaño.

Se consigue este objetivo mediante un procedimiento para la pasivación de chapa negra en forma de banda con las características de la reivindicación 1. De acuerdo con este procedimiento se usa una chapa negra no revestida en forma de banda de un banda de acero laminada en frío, recocida y relaminada con un contenido de carbono con respecto al peso de 20 a 1000 ppm y se desplaza con una velocidad de la banda de al menos 200 m/min por una instalación de revestimiento de banda, donde la banda de acero se limpia y se desengrasa en una etapa de tratamiento previo, conduciéndose la banda de acero con la velocidad de la banda a través de un tanque de limpieza con una solución alcalina de hidróxido de sodio o de potasio y lavándose a continuación. Después de esto se inertiza la superficie de la banda de acero en una primera etapa de procedimiento mediante un tratamiento electroquímico, conduciéndose la banda de acero con la velocidad de la banda a través de un electrolito alcalino con densidades de corriente de 2 a 30 A/dm² con conexión de la banda de acero como ánodo, tratándose en el caso del electrolito de una solución de hidróxido de sodio o de carbonato de sodio, que se mantiene a temperaturas entre 20 y 80 °C. A continuación se lava la banda de acero con agua u otro líquido de lavado, se seca y finalmente en otra etapa se reviste con un revestimiento de conversión estable frente a la corrosión, aplicándose sobre al menos una superficie de la chapa negra en un procedimiento de no enjuagado una solución de tratamiento acuosa libre de cromo, que contiene como componentes químicos esenciales titanio y zirconio o titanio, zirconio y manganeso o titanio, cinc y fosfatos o titanio, cinc, manganeso y fosfatos.

Otras formas de realización especiales del procedimiento se definen en las reivindicaciones dependientes.

Se usa banda de acero laminada en frío, recocida y relaminada o bien acabada por laminación de un acero con un contenido de carbono de 20 - 1000 ppm. De manera conveniente tiene la banda de acero (chapa negra) las siguientes propiedades:

- resistencia: 300-1000 MPa
- alargamiento de rotura: 1-40 %
- espesor: 0,05-0,49 mm
- rugosidad de superficie: 0,1 - 1 mm.

En el caso del acero puede tratarse por ejemplo de un acero ferrítico o también de un acero multifásico, que presenta varios componentes estructurales, en particular ferrita, martensita, bainita y/o restaustenita. Tales aceros multifásicos se caracterizan por una alta resistencia de más de 500 MPa con al mismo tiempo buen alargamiento de rotura de más del 10 %. En cuanto al uso previsto de la chapa negra tratada de acuerdo con la invención como acero para envases se cumplen preferentemente las calidades de la chapa de acero definidas en la norma DIN EN 10202:2001: "Kaltgewalzte Verpackungsblecherzeugnisse (elektrolytisch verzinkt und verchromt)". En esta norma se definen entre otras cosas el análisis y parámetros mecánicos del acero. Las calidades se encuentran en particular entre TS230 (calidad blanda de horno de campana, límite de estricción 230 MPa) y TH620 (DO, 620MPa).

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se desplaza la chapa negra que se encuentra en forma de banda con una velocidad de la banda de más de 200 m/min. En primer lugar se realiza una etapa para la formación de una capa inerte sobre la superficie de la chapa negra mediante un tratamiento electroquímico. Para la preparación del tratamiento electroquímico se limpia la banda de chapa negra desplazada en primer lugar en una etapa de tratamiento previo y en particular se desengrasa, después se lava, se somete a decapado y se lava de nuevo. Esto es necesario ya que la chapa negra laminada en frío y recocida por recristalización por regla general tras el recocido por recristalización se relamina o se acaba por laminación, contaminándose por ejemplo en caso de la relaminación en húmedo con una suspensión de agua-aceite o también en caso de la relaminación en seco las superficies de chapa negra mediante aceite, partículas de abrasión de hierro, jabón y otras suciedades. Esta contaminación se elimina mediante la etapa de tratamiento previo.

Para ello se conduce la chapa negra en un tanque de limpieza con una solución alcalina de hidróxido de sodio o de potasio. La concentración del agente desengrasante alcalino se encuentra preferentemente entre 20 y 100 g/l a temperaturas de baño de 20 - 70 °C. Un desengrasado de la chapa negra se realiza convenientemente en dos etapas, realizándose en una primera etapa un procedimiento de inmersión y en la segunda etapa un procedimiento electrolítico con densidades de flujo de 2 a 30 A/dm². Tras el desengrasado se lava cada lado de la banda de la chapa negra por ejemplo mediante un lavado triple en cascada con en cada caso 10-30 m³/h de agua. Una separación de restos de óxido puede realizarse en caso necesario mediante introducción de la banda de chapa

negra en otro tanque de limpieza con un decapante de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico con una concentración de por ejemplo 10 a 120 g/l en dos ciclos de inmersión sucesivos, seguido de un lavado de inmersión con un ciclo de inmersión. Las temperaturas de la solución de decapado y del agua de lavado se encuentran normalmente entre 20 y 60 °C.

5 Tras el tratamiento previo se genera una superficie de acero homogénea, compacta, inerte por medio del tratamiento electroquímico mediante conducción de la banda de chapa negra a través de un electrolito. El electrolito es alcalino. El tratamiento electroquímico, alcalino de la chapa negra sirve para la inertización así como para la
10 homogeneización de las propiedades de la superficie de la banda de acero antes de la aplicación del revestimiento de conversión.

15 En la etapa de procedimiento del tratamiento electroquímico se conduce la banda de chapa negra con la velocidad de la banda a través de un baño de electrolito y a este respecto se conecta como ánodo con una densidad de corriente de 2-30 A/dm². En el caso del electrolito se trata o bien de una solución de hidróxido de sodio o de una solución de carbonato de sodio. La solución de hidróxido de sodio presenta a este respecto preferentemente una concentración de NaOH de 20-100 g/l. Puede usarse también un baño de hidróxido de sodio con una solución al 3 % de NaOH. Como solución de carbonato de sodio puede usarse en particular una solución al 5 % de carbonato de sodio (Na₂CO₃). Las temperaturas de baño del baño de electrolito se mantienen entre 20 y 80 °C.

20 Tras el tratamiento electroquímico se lava la chapa negra con agua. El lavado puede realizarse mediante inmersión de la banda en un tanque de agua o mediante pulverización con agua. Preferentemente se usa para ello agua completamente desalinizada (VE), desionizada, agua de osmosis o agua destilada con temperaturas de 20 - 60 °C. Sin embargo pueden usarse también agua potable no tratada u otros líquidos de lavado. Tras el lavado se seca la
25 chapa negra.

Finalmente, en una última etapa sobre al menos una superficie de la chapa negra se aplica una capa de conversión, aplicándose una solución de tratamiento acuosa libre de cromo sobre la superficie de la chapa negra inertizada previamente en el tratamiento electroquímico.

30 El revestimiento de conversión se aplica a este respecto en un procedimiento de no enjuagado, es decir no tiene lugar un enjuagado tras la generación de la capa de conversión. La solución de tratamiento acuosa libre de cromo, que forma el revestimiento de conversión, se aplica a este respecto por ejemplo con un dispositivo aplicador sobre la superficie de la chapa negra, que comprende un revestidor de rodillos, un pulverizador giratorio o boquillas
35 pulverizadoras.

Preferentemente, para la aplicación de la solución de tratamiento acuosa se usa un dispositivo aplicador con un pulverizador giratorio. Antes de la aplicación de la solución de tratamiento debía estar limpia y seca a ser posible la superficie de la chapa negra, sobre la que se aplicará la capa de conversión. Por tanto, al menos la superficie de la chapa negra que va a revestirse con la capa de conversión se seca con un dispositivo de secado, por ejemplo con
40 un cuchillo de aire "air knife". Con este *air-knife* se aplica por soplado un flujo de aire caliente laminar sobre la superficie de la banda que se desplaza, de modo que se separan por soplado las partículas extrañas perturbadoras de la superficie de banda de acero y se seca la superficie de banda de acero.

45 El pulverizador giratorio presenta varios rotores de pulverización dispuestos uno junto a otro de manera transversal a la dirección de recorrido de la banda, a los que se alimenta la solución de tratamiento acuosa y que se someten a rotación por un accionamiento para pulverizar la solución de tratamiento acuosa de manera condicionada por la fuerza centrífuga en forma de un chorro de pulverización fino sobre la o cada superficie de la banda y para formar allí una película húmeda de la solución acuosa. Tras la aplicación de la película húmeda de la solución de tratamiento acuosa se homogeneiza ésta por medio de rodillos alisadores accionados sobre la superficie de la chapa negra. Los
50 rodillos alisadores están dispuestos a este respecto de manera conveniente en relación a la(s) superficie(s) de chapa negra de modo que éstos ejerzan solo poca presión sobre la película húmeda de la solución de tratamiento acuosa y no eliminen por aplastamiento o en todo caso eliminen por aplastamiento una proporción mínima de la solución de tratamiento aplicada de la superficie. La cantidad de la solución de tratamiento aplicada por pulverización con el pulverizador giratorio se adapta de manera correspondiente de modo que no se produzca
55 ningún exceso sobre la superficie de chapa negra. Debido a ello no tiene lugar una eliminación o un procesamiento, en caso contrario necesarios, de la proporción en exceso de la solución de tratamiento. Tras la homogeneización de la película húmeda aplicada por pulverización se seca ésta, de modo que queda una capa seca de la sustancia de tratamiento sobre la o las superficies de chapa negra tratadas. De manera conveniente asciende la capa seca de la solución de tratamiento tras el secado a entre 1 y 50 mg/m² y ésta se encuentra preferentemente en el intervalo de
60 10 a 30 mg/m². La cantidad de la solución de tratamiento acuosa alimentada a los rotores de pulverización del pulverizador giratorio por unidad de tiempo se adapta de manera conveniente a la velocidad de la banda. Debido a ello puede garantizarse que se aplique solo la cantidad justamente necesaria de solución de tratamiento fresca en la correspondiente concentración con el pulverizador giratorio como película húmeda sobre la banda de chapa negra. Así puede ajustarse por ejemplo una capa constante de la película húmeda en el intervalo de 2 ml/m² a 8 ml/m² y
65 preferentemente de aprox. 5 ml/m² por lado de la banda independientemente de la velocidad de la banda.

Tras la aplicación de la película húmeda de la solución de tratamiento se conduce la banda a través de un secador de banda para secar la película húmeda. Tras el secado queda sobre la superficie de la chapa negra por lado una capa seca de la capa de conversión formada de 2 mg/m² a 30 mg/m². La capa seca deseada de la capa de conversión puede ajustarse a este respecto mediante la cantidad de la solución de tratamiento alimentada al pulverizador giratorio por unidad de tiempo.

Una ventaja de este tipo de aplicación consiste en que siempre se usa solo solución de tratamiento fresca y ésta no puede contaminarse por contacto y reciclado con la banda de acero mediante desprendimiento de hierro. Además se ha mostrado que el procedimiento es muy rentable, dado que se aplica solo la cantidad justamente necesaria y no se requiere ningún exceso, de manera que ya no debe recogerse solución de tratamiento en exceso. Debido a ello puede impedirse que se produzcan aguas residuales que han de tratarse posteriormente.

Como alternativa a esto puede realizarse la aplicación de la solución de tratamiento también a través de revestidores de rodillos mediante una aplicación por laminación (igualmente sobre una superficie de chapa negra previamente secada). Los revestidores de rodillos se usan preferentemente en el intervalo de velocidad inferior de la velocidad de la banda y en particular con velocidades de menos de 200 m/min. Como alternativa puede realizarse la aplicación también mediante pulverización de la solución de tratamiento o mediante inmersión de la banda en un baño con la solución de tratamiento. Dado que a este respecto se aplica la solución de tratamiento en exceso sobre la chapa negra, es necesario para la obtención de una capa deseada predeterminada de la capa de conversión separar por aplastamiento la proporción en exceso de la película húmeda por ejemplo por medio de rodillos de aplastamiento, pudiéndose realizar esto "húmedo en húmedo". En este procedimiento se aplica de manera igualmente constante la solución sin embargo no de manera independiente de la velocidad y la solución de tratamiento puede contaminarse además por hierro y entonces debe tratarse para eliminar residuos de nuevo y tras sobrepasar un umbral de contaminación.

La película húmeda de la solución de tratamiento aplicada con el procedimiento de aplicación descrito se seca finalmente para la formación de una capa de conversión seca. Esto puede realizarse por ejemplo mediante conducción de la chapa negra a través de un horno de secado, en el que se seca la película húmeda por medio de aire caliente o radiación IR. El secado se realiza preferentemente a temperaturas de 50 - 250 °C. Finalmente se engrasa o se trata posteriormente la superficie de la capa de conversión seca con sebacato de dioctilo (DOS), citrato de acetiltributilo (ATBC), estearato de butilo (BSO) o polialquilenglicol, en particular polietilenglicol (PEG, preferentemente con una masa molar de 6000 g/mol), o combinaciones de los mismos. Un tratamiento posterior mediante engrasado con DOS, ATBC, BSO o PEG se realiza de manera conveniente electroestáticamente con agentes engrasadores habituales en el comercio como en el caso de ECCS o hojalata, o también por medio de un pulverizador giratorio.

La solución de tratamiento acuosa usada para el revestimiento de conversión contiene al menos las siguientes

- componentes metálicos:
 - a. titanio y zirconio,
 - b. o titanio, zirconio y manganeso,
 - c. o titanio, cinc y fosfatos,
 - d. o titanio, cinc, manganeso y fosfatos;
- ésta puede contener además componentes orgánicos seleccionados de poliacrilato, policarboxilato y combinaciones de los mismos.

Los componentes metálicos y orgánicos pueden combinarse a su vez.

La solución de tratamiento puede contener además al menos un agente adhesivo para barnices o materiales de revestimiento orgánicos, conteniendo el agente adhesivo en particular componentes de ácido maleico, ácido isoftálico y ciclohexanodimetanol (CHDM) o combinaciones de los mismos. Como agentes adhesivos especialmente adecuados han resultado composiciones que contienen poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) (PCT), como por ejemplo poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PET-G, que contiene menos de aprox. el 30 % de CHDM) o PCTG (que contiene más de aprox. el 30 % de CHDM).

Las capas ascienden por ejemplo a de 1 a 50 mg/m² para las respectivas sustancias.

A continuación se enumeran algunos agentes seleccionados que se encuentran en el comercio, que son adecuados para la generación de revestimientos de conversión con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Nombre comercial	Parte constituyente química esencial	Fabricante/proveedor
-	policarboxilatos	BASF®
EFKA® 4560	poliacrilatos modificados	BASF®
-	Ti, Zn, Mn, fosfato	Henkel®

Granodine® 1456	Ti, Zr	Henkel®
GTP 10861 Gardo® TP	Zn, fosfatos, Ti	Chemetall®
GB X4744A Gardobond® (Chemetall®)	Mn, Ti, Zr	Chemetall®
GB X4591 A1	Ti, Zr	Chemetall®
GB X4744	Ti, Zr	Chemetall®

Las soluciones de tratamiento preferentes para la generación de las capas de conversión pueden estar compuestas por ejemplo tal como sigue:

- 5 a) una solución acuosa, que contiene fluorozirconato de aluminio con una proporción molar de Al : Zr : F de (0,15 a 0,67) : 1 : (5 a 7), ascendiendo la concentración total de Al + Zr + F a de 0,1 a 2,0 g/l y ajustándose el valor de pH a menos de 5, preferentemente de 3 a 5.
- b) una solución acuosa, que contiene esencialmente:
- 10 - de 0,2 a menos de 10 g/l de iones cinc,
 - de 0,5 a 25 g/l de iones manganeso y
 - de 2 a 300 g/l de iones fosfato, calculado como P₂O₅,
 en la que la proporción en peso de cinc : manganeso de la solución de fosfatación se mantiene en el intervalo de 0,05 : 1 a 1 : 1.
- 15 c) una solución acuosa, que contiene cinc y manganeso, con cinc en el intervalo de 0,05 a 5 g/l, manganeso en el intervalo de 0,075 a 5,2 g/l así como cobre en el intervalo de 0,008 a 0,05 g/l y/o en total de 0,002 a 0,5 g/l de complejos de hexafluoruro de boro, aluminio, titanio o/y zirconio, calculado como F₆.
- 20 d) una solución acuosa con al menos un agente formador de película, que contiene al menos un polímero soluble en agua o dispersado en agua con un índice de acidez en el intervalo de 5 a 200, y al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas con un diámetro de partícula promedio medido en un microscopio electrónico de barrido en el intervalo de 0,005 a 0,3 μm de diámetro, seleccionándose el polímero de al menos una resina sintética a base de acrilato, etileno, poliéster, poliuretano, poliéster de silicona, epóxido, fenol, estireno, urea-formaldehído, sus derivados, copolímeros, polímeros, mezclas o/y polímeros mixtos y seleccionándose el compuesto inorgánico en forma de partículas de al menos un compuesto de aluminio, silicio, titanio, cinc o/y zirconio, o
- 25 e) una solución acuosa con
- 30 i) al menos un agente formador de película orgánico, que contiene al menos un polímero soluble en agua o dispersado en agua, que es una resina sintética a base de poli(ácido acrílico), poliacrilato o/y polietileno-ácido acrílico o representa una mezcla de resina sintética o/y un polímero mixto con un contenido de resina sintética a base de acrilato o poliacrilo y
- 35 ii) un contenido de cationes o/y complejos de hexa- o tetrafluoro de cationes seleccionados del grupo de titanio, zirconio, silicio, aluminio y boro en el intervalo de 0,2 a 30 g/l con respecto a al contenido del metal elemental.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede integrarse sin gasto de instalación más grande en una instalación de revestimiento existente, por ejemplo en una instalación de revestimiento de banda para la preparación de ECCS (o bien TFS). La velocidad de la banda asciende en tales instalaciones de revestimiento de banda normalmente a 80 - 600 m/min.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene las ventajas de un revestimiento libre de cromo y con ello inofensivo para el medio ambiente y no perjudicial para la salud así como económico sobre chapa negra convencional, en particular en el intervalo de espesor de chapa fina y muy fina. Además, mediante el procedimiento de aplicación seleccionado (procedimiento de no enjuagado) para la aplicación de la capa de conversión mediante la eliminación del lavado final se consigue un ahorro en costes y energía eficaz. En particular mediante la combinación de la pasivación inorgánica y del revestimiento de película delgada que contiene polímero se consiguen adicionalmente ventajas. Las chapas negras tratadas con el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas de manera excelente para la fabricación de envases, en particular de latas, y pueden sustituir por tanto a las hojalatas y chapas de acero libres de estaño (TFS o bien ECCS) usadas convencionalmente como acero para envases. Estas chapas negras pueden compararse, en cuanto a su estabilidad frente a la corrosión, con hojalata y presentan propiedades de adhesión igualmente buenas para barnices y revestimientos de plástico, por ejemplo de PP o PET, como las chapas de acero libres de estaño (TFS o bien ECCS).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la pasivación de chapa negra en forma de banda, con las siguientes etapas expuestas sucesivamente:
- 5
- facilitar una banda de acero laminada en frío, recocida y relaminada con un contenido de carbono con respecto al peso de 20 a 1000 ppm y conducir la banda de acero a través de una instalación de revestimiento de banda con una velocidad de la banda de al menos 200 m/min,
 - 10 - limpiar y desengrasar la banda de acero, conduciéndose la banda de acero con la velocidad de la banda a través de un tanque de limpieza, con una solución alcalina de hidróxido de sodio o de potasio y lavándose a continuación,
 - tratar de manera electroquímica la chapa negra mediante conducción de la banda de acero con la velocidad de la banda a través de un electrolito alcalino con densidades de corriente de 2 a 30 A/dm² con conexión de la banda de acero como ánodo, para la formación de una superficie de acero inerte, tratándose en el caso del
 - 15 electrolito de una solución de hidróxido de sodio o de carbonato de sodio, que se mantiene a temperaturas entre 20 y 80 °C,
 - lavar y secar la banda de acero,
 - aplicar una solución de tratamiento acuosa libre de cromo sobre al menos una superficie de la banda de acero para la formación de una capa de conversión que protege frente a la corrosión y de una capa adhesiva para barnices y materiales de revestimiento orgánicos, aplicándose sobre la banda de acero que se mueve con la
 - 20 velocidad de la banda la solución de tratamiento acuosa en un procedimiento de no enjuagado, conteniendo la solución de tratamiento como parte constituyente química esencial:
 - a. titanio y zirconio,
 - 25 b. o titanio, zirconio y manganeso,
 - c. o titanio, cinc y fosfatos,
 - d. o titanio, cinc, manganeso y fosfatos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la banda de acero tras el desengrasado y antes del tratamiento electroquímico adicionalmente se somete a decapado y se lava de nuevo.
- 30
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la banda de acero tras la aplicación de la solución de tratamiento se seca, preferentemente a temperaturas entre 50 °C y 250 °C, para formar una capa seca de la solución de tratamiento sobre la superficie de la banda de acero.
- 35
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la solución de tratamiento acuosa se aplica o bien sin exceso con un pulverizador giratorio sobre la banda de acero o se aplica en exceso con un revestidor de rodillos o boquillas pulverizadoras y a continuación se separa por aplastamiento con rodillos de aplastamiento el exceso de la solución de tratamiento .
- 40
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 o 4, en el que la capa seca de la solución de tratamiento tras el secado se trata posteriormente con sebacato de dioctilo (DOS), citrato de acetiltributilo (ATBC), estearato de butilo (BSO) o un polialquilenglicol, en particular polietilenglicol (PEG).
- 45
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la capa seca de la solución de tratamiento asciende a entre 1 mg/m² y 50 mg/m².
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el caso de la banda de acero se trata de una banda de acero ferrítica o de múltiples fases.
- 50
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del electrolito en el tratamiento electroquímico de la banda de acero se encuentra entre 20 y 50 °C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad de flujo en el tratamiento electroquímico de la chapa negra se encuentra entre 2 y 10 A/dm².
- 55
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento acuosa contiene además componentes orgánicos seleccionados de poliacrilato, policarboxilato y combinaciones de los mismos.
- 60
11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la solución de tratamiento contiene al menos un agente adhesivo para barnices o materiales de revestimiento orgánicos, presentando el agente adhesivo en particular componentes de ácido maleico, ácido isoftálico y ciclohexanodimetanol (CHDM) o combinaciones de los mismos.