

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 868**

51 Int. Cl.:

C25D 5/48 (2006.01)

C25D 11/34 (2006.01)

C25D 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2013 PCT/EP2013/063912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006031**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2013 E 13733301 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2867390**

54 Título: **Método para la producción de hojalata y producto producido con ello**

30 Prioridad:

02.07.2012 EP 12174561

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

30.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PENNING, JAN, PAUL y
SCHNETZ, KOKKIE**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 644 868 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

Método para la producción de hojalata y producto producido con ello

La invención se relaciona con un método para formar una capa de pasivación sobre un artículo que tiene al menos una superficie estañada que tiene una excelente resistencia a la tinción con azufre y a un artículo producido por dicho método.

El estaño se usa para proteger la base de acero contra la corrosión tanto externamente (condiciones aeróbicas) como internamente cuando está en contacto con alimentos (anaeróbicos). Bajo las condiciones anaeróbicas esperadas dentro de una lata de alimento procesado simple internamente, el estaño se comportará normalmente como ánodo de sacrificio, que se disuelve muy lentamente mientras protege la base de acero de la corrosión, y crea un ambiente reductor en la lata. Es este mecanismo que ha permitido a la lata de hojalata lisa mantener su larga historia y trayectoria probada de proporcionar alimentos saludables en una base de año redondo y almacenamiento seguro durante largos períodos de tiempo.

Algunos alimentos, especialmente carne rica en proteínas y pescado y, en menor medida, vegetales (por ejemplo guisantes, frijoles, maíz, etc.) contienen compuestos de azufre naturales. Éstos pueden reaccionar con una superficie lisa de la hojalata para dar una tinción púrpura-negra del sulfuro de estaño. Aunque la mancha es inofensiva, puede servir para cambiar la pasivación de la superficie de la hojalata, lo que, a su vez, podría alterar la tasa de absorción de estaño. Aunque un aumento general en la pasivación es más probable que disminuya la absorción de estaño, las áreas localizadas de tinción pueden tener un efecto perjudicial, especialmente si está presente también un acelerador de la corrosión, tal como el oxígeno. El grado de tinción con sulfuro también está influenciado por el pH, el tiempo del procedimiento, y la temperatura y la presencia de ciertos cationes.

La pasivación se refiere al tratamiento químico aplicado después de la deposición de estaño que estabiliza las características superficiales de la hojalata mediante el control de la formación y crecimiento del óxido de estaño. Los tratamientos de pasivación pueden ser electroquímicos o químicos. Los tratamientos electroquímicos implican el uso de una corriente eléctrica externa. En la actualidad, los tratamientos de dicromato catódico (CDC) se aplican generalmente. Un tratamiento de CDC es un tratamiento de pasivación electroquímica. Los cromatos están basados en cromo hexavalente y actualmente se consideran sustancias peligrosas potencialmente dañinas para el medio ambiente y un riesgo en términos de seguridad del trabajador. En consecuencia, se están realizando intensos esfuerzos de investigación para desarrollar tratamientos de pasivación libres de cromo hexavalente, también denotados como tratamientos de pasivación libre de Cr(VI).

Los desarrollos recientes de los tratamientos de pasivación libre de Cr(VI) han dado lugar a una atención renovada para combatir la tinción con sulfuro debido a que estas nuevas alternativas desarrolladas para los tratamientos de dicromato catódico luchan para ofrecer el mismo rendimiento en términos de resistencia a la tinción con sulfuros.

El método más común para mejorar la resistencia a la tinción con sulfuro de hojalata pasivada libre de Cr(VI) es aumentar el espesor de la propia capa de pasivación (por ejemplo, usando condiciones de procedimiento que conducen a películas húmedas aplicadas más gruesas, o usando soluciones de tratamiento más concentradas, o empleando un tiempo de tratamiento más largo, etc.). Esto conduce a propiedades de barrera mejoradas, suprimiendo así la formación de manchas de sulfuro. Sin embargo, las capas de pasivación son mecánicamente débiles y el riesgo de fallo cohesivo dentro de la capa de pasivación aumenta con el espesor. El fallo cohesivo de la capa de pasivación (en particular durante la deformación pesada que se encuentra en, por ejemplo, fabricación de latas) conduce a la pérdida de adherencia y delaminación de recubrimientos orgánicos que se aplican sobre la capa de pasivación.

El documento WO2012097926 divulga un método para pasivar electrolíticamente la hojalata mediante polarización anódica en un electrolito acuoso alcalino que comprende un silicato soluble en agua de composición $M_2O.nSiO_2$, en el que M es un ion de metal alcalino o un ion de amonio cuaternario y n es un número natural entre 0.8 y 7.

El documento US3616307 divulga un método de anodización de un artículo ferroso recubierto con estaño sometiendo el artículo como ánodo a una electrolisis en un electrolito acuoso que comprende una solución de fosfato en la que el radical fosfato está presente en una cantidad entre 2 y 90 g/l y un hipofosfito en cuyo radical hipofosfito está presente en una cantidad entre 0.5 y 50 g/l a una densidad de corriente de 8 a 100 asf (86 a 1076 A/m²). La capa de óxido de estaño tiene que estar recubierta adicionalmente con una fina película de agente de liberación y cocida a 450 °F (232 °C) durante 2 horas para curar el agente de liberación y estabilizar la película de óxido.

El documento US 2010/181201 divulga un electrolito para pasivar el acero estañado que consiste en una mezcla de ácidos hidroxilo orgánicos y ácidos orgánicos de fenol. El objetivo de la invención es proporcionar un método para mejorar la resistencia a la tinción con sulfuro de la hojalata que ha sido pasivada usando sistemas de pasivación libres de Cr(VI).

Otro objetivo de la invención es proporcionar un método para mejorar la resistencia a la tinción con sulfuro de hojalata que ha sido pasivada que usa sistemas de pasivación libres de Cr(VI) que pueden ser integrados en líneas de estañado electrolíticas existentes.

Aún otro objetivo más de la invención es proporcionar un artículo estañado que tiene una excelente resistencia a la tinción con sulfuro que sea al menos similar a la de un tratamiento de pasivación de dicromato catódico.

Uno o más de los objetivos de la invención se alcanzan por un método de acuerdo con la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se proporcionan realizaciones preferidas.

5 La invención resuelve el problema de la pobre resistencia a la tinción con sulfuro de la hojalata sometiendo la hojalata a un tratamiento anódico en un electrolito acuoso adecuado que se lleva a cabo dentro de ciertos límites del tiempo de tratamiento, densidad de corriente y carga total pasada, con el fin de ser efectivo en lograr la resistencia a la tinción de azufre requerida. Una capa muy fina de óxido de estaño sobre la superficie de la hojalata está formada por el
10 tratamiento anódico electroquímico. Esta capa de óxido de estaño proporciona la mejora de la resistencia a la tinción con sulfuro y junto con el posterior tratamiento de pasivación química libre de Cr(VI) proporciona una hojalata que entrega el mismo, o un mejor rendimiento que la conocida hojalata tratada con CDC.

Un elemento esencial de la invención es el espesor de la capa de óxido de estaño (D), que se expresa en Coulomb/m² y representa la carga total necesaria para reducir la capa a estaño metálico. El espesor de la capa de óxido de estaño está relacionado con el tiempo de tratamiento anódico (t) y la densidad de corriente (A) por $D = E \times A \times t$, donde E es
15 la eficiencia de la reacción electroquímica, y en la que D es al menos 30 C/m². La eficiencia representa, por lo tanto, la proporción del espesor D de la capa de óxido producida a la densidad de carga aplicada (A x t), y puede estimarse representando D como una función de (A x t). Inicialmente, en valores de carga anódica pasados por debajo de 50 C/m², la curva es más o menos lineal, pero con el aumento de la carga anódica pasada, la eficiencia E disminuye lo que conduce a una velocidad de crecimiento más lenta de la capa de óxido de estaño, y por lo tanto un incremento
20 más lento en D. Si $D < 30 \text{ C/m}^2$, entonces la capa de óxido de estaño es demasiado fina y no es efectiva para conseguir la resistencia deseada de tinción con sulfuro. Por lo tanto, se requiere un espesor mínimo de 30 C/m².

El espesor de la capa de óxido de estaño se determina usando un método coulométrico. La capa de óxido de estaño se reduce mediante una corriente catódica pequeña controlada en una solución al 0.1% de ácido bromhídrico (HBr) que se libera del oxígeno frotando con nitrógeno. El progreso de la reducción del óxido se controla monitoreando el
25 potencial de reducción, y la carga pasada (A*t) para la reducción completa sirve como una medida del espesor de la capa de óxido de estaño. Para el ensayo, se usa una celda de electrólisis cilíndrica que tiene una abertura circular de aprox. 4 cm de diámetro en un extremo. El otro extremo de la célula contiene un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl. El espécimen de prueba cubre la abertura, que se sella usando un anillo en O para hacer una conexión a prueba de agua de área bien definida (13.69 cm² en este caso), y se aprieta en su lugar usando
30 un cilindro de presión de aire. La celda se conecta a la solución electrolítica mediante un tubo flexible de modo que pueda llenarse y vaciarse bajo atmósfera de nitrógeno. Se aplica a la muestra una densidad de corriente catódica de -0.40 A/m² que usa un potencióstato-galvanostato, y se mide el potencial hasta que se completa la reducción. En la Fig. 1 se muestra una curva de tiempo potencial típica, a partir de la cual se determina el espesor de la capa de óxido de estaño en base al punto de inflexión de la caída potencial en el instante t_i. El espesor D de la capa de óxido de
35 estaño, expresado en C/m², se obtiene a partir de $D [\text{C/m}^2] = t_i [\text{s}] * 0,4 [\text{A/m}^2]$.

El único propósito del electrolito es permitir el tratamiento anódico, no depositar especies extrañas contenidas en el electrolito sobre la superficie del sustrato. El pH del electrolito puede no ser demasiado bajo, no inferior a pH = 8, de lo contrario la eficiencia de la reacción electroquímica se vuelve demasiado baja y entonces el procedimiento no puede ser incorporado en las líneas de procedimiento de alta productividad existentes. También, el pH del electrolito puede
40 no ser demasiado alto, es decir, no más alto que pH = 11.5 porque esto causará la disolución de la capa de estaño en el electrolito. Preferiblemente, el pH no es inferior a 8.5. Un valor de pH máximo adecuado es 11 o incluso 10.5.

De acuerdo con la invención, el electrolito comprende cationes monoatómicos del Grupo 1 o 2 de la tabla periódica o cationes poliatómicos, y aniones poliatómicos. Los elementos del Grupo 1 y Grupo 2, de acuerdo con la nueva numeración IUPAC, comprenden los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. Es importante que el electrolito
45 no contenga aniones halógenos mono-atómicos (Grupo 17) tales como Cl⁻, F⁻ porque estos aniones evitan que se forme la capa de óxido de estaño.

Después del tratamiento anódico, el artículo se enjuaga opcionalmente y se seca antes de pasarlo a la siguiente etapa, es decir, el tratamiento de pasivación libre de Cr(VI). La necesidad de enjuagar la hojalata tratada anódicamente depende de la naturaleza exacta del sistema de pasivación libre de Cr(VI), ciertos sistemas serán más susceptibles que otros a la contaminación del electrolito que está presente en la superficie de la hojalata.
50

Finalmente, el sistema de pasivación libre de Cr(VI) se aplica a la superficie de hojalata tratada anódicamente mediante técnicas de aplicación que son comunes para tales sistemas de pasivación. Las técnicas de aplicación adecuadas incluyen: inmersión, inmersión con rodillos de escurrimiento, aplicación por atomización de rotor, aplicación de atomización de rotor soportada por el uso de un rodillo de alisado, aplicación por atomización, aplicación por
55 atomización de escurrimiento, aplicación por medio de sistemas de recubrimiento de rodillo, aplicación por recubrimiento de ranura, recubrimiento de cortina de ranura, etc. Después del paso de pasivación, la tira se seca y se pasa para los pasos finales de procesamiento tales como engrase, enrollado, corte, etc.

El total D tal como se especifica anteriormente se puede conseguir por cualquier combinación de A y t, pero una combinación de una densidad de corriente elevada ($A > 0.1 \text{ A/dm}^2$, preferiblemente $A > 1.0 \text{ A/dm}^2$) en combinación con

un tiempo de tratamiento corto ($t < 1$ s) se prefiere en vista de su capacidad de procesamiento en una línea de estaño de alta velocidad. La intercambiabilidad de A y t en el tratamiento anódico, que se demuestra adicionalmente en el Ejemplo 1 y en las Figuras 2 y 3, implica que el procedimiento puede ser operado a tiempos de tratamiento cortos, ajustando la densidad de corriente aplicada en consecuencia. Por lo tanto, el método de acuerdo con la invención se puede emplear en líneas industriales de estañado que funcionan a velocidades lineales superiores de 300 m/min a velocidades de hasta 1000 m/min. Además, el tiempo de tratamiento t se determina no sólo por la velocidad v de la línea sino también por la longitud efectiva o la 'longitud del ánodo' L de la sección de tratamiento, de acuerdo con $t = L/v$, que indica que la ventana de procesamiento puede ser extendida adicionalmente por la elección apropiada de la longitud del ánodo L . Por ejemplo, para depositar una capa que tenga un espesor de 50 C/m^2 (asumiendo $E = 1$) sobre una línea que funcione a 600 m/min (10 m/s), se requerirá una densidad de corriente A de 1000 A/m^2 y una longitud de tratamiento de 0.5 m. También podría hacerse a una densidad de corriente de 100 A/m^2 si la longitud del tratamiento es de 5 m. Esta flexibilidad de diseño y proceso es una gran ventaja de este método.

En una realización de la invención, el tratamiento anódico se lleva a cabo en línea con o inmediatamente después del tratamiento electrolítico y en el que el tiempo de tratamiento anódico (t) es como máximo 5 segundos, preferiblemente como máximo 2 segundos, más preferiblemente entre 0.05 segundos y 1.5 segundos. Este intervalo y los intervalos más preferibles son consistentes con líneas de procesamiento de alta velocidad. En una realización, el tratamiento anódico se realiza en línea con una línea de estañado electrolítico industrial y en la que la densidad de corriente durante el tratamiento anódico (A) es al menos 10 A/m^2 , preferiblemente al menos 50 A/m^2 y más preferiblemente al menos 100 A/m^2 , y/o como máximo 4000 A/m^2 , preferiblemente como máximo 2000 A/m^2 o más preferiblemente como máximo 1000 A/m^2 . Este intervalo y los intervalos más preferibles son consistentes con líneas de procesamiento de alta velocidad.

El electrolito que se va a emplear puede ser una solución acuosa de un ácido, una base o una sal. La función principal del electrolito es soportar la reacción electroquímica prevista por el tratamiento anódico mientras que las especies iónicas presentes en el electrolito no toman parte en la modificación electroquímica de la superficie de la hojalata. Aunque hay una libertad considerable en la selección de un electrolito adecuado, se deben evitar las siguientes especies iónicas:

- aniones monoatómicos tales como fluoruros, cloruros, bromuros, etc., ya que éstos son perjudiciales para formar una capa de óxido de estaño adecuada
- cationes o que contienen metales de transición, metales de transición y metales posteriores a la transición; tales elementos típicamente exhiben estados de valencia múltiples y por lo tanto pueden participar fácilmente en reacciones electroquímicas, y pueden afectar negativamente a la estabilidad del electrolito formando sales insolubles con los aniones disponibles, o formando óxidos insolubles

En base a las consideraciones anteriores, el electrolito preferido contiene cationes del Grupo 1 (por ejemplo Na^+ , K^+) o Grupo 2 (por ejemplo Mg^{2+} , Ca^{2+}) de la Tabla Periódica o cationes poliatómicos (por ejemplo NH_4^+), y aniones poliatómicos (fosfatos, boratos, sulfatos, carbonatos y similares). Además, el anión puede ser la base conjugada de un ácido orgánico (por ejemplo acetatos, citratos). Puesto que es importante que el pH se mantenga dentro de ciertos límites, podría usarse una solución amortiguada. Además, el electrolito puede contener otros aditivos químicos, tales como tensioactivos, agentes humectantes, agentes antiespumantes, etc. para soportar el tratamiento electroquímico, siempre que estos aditivos no afecten negativamente a la formación del óxido de estaño.

El tratamiento anódico de la superficie estañada convierte la capa externa extrema de la superficie de estaño del estaño metálico en óxido de estaño mediante oxidación electroquímica. La capa de óxido de estaño producida como tal (dentro de un cierto intervalo de espesor) proporciona una barrera contra la tinción con sulfuro. Sin embargo, la capa de óxido de estaño no es suficientemente estable y/o pasiva en sí misma y, durante un almacenamiento prolongado en condiciones ambientales y/o húmedas, o durante tratamientos térmicos tales como horneado y cocción, continuara creciendo hasta convertirse en una capa de óxido de estaño más gruesa con propiedades indeseables (mala humectabilidad, aspecto amarillento, mala adherencia a la laca).

Si consideramos el sistema de pasivación libre de $Cr(VI)$ por sí mismo, normalmente proporcionará una capa de pasivación estable que protege la hojalata contra el crecimiento incontrolado de óxidos de estaño y además proporciona buena adhesión de revestimientos orgánicos. Sin embargo, la capa de pasivación libre de $Cr(VI)$ en casi todos los casos investigados tiene una resistencia pobre frente a la tinción con sulfuro.

Mediante la aplicación de la presente invención, se logra una combinación favorable de propiedades. En primer lugar, se aplica una capa de óxido de estaño del espesor correcto empleando el tratamiento anódico bajo condiciones de procedimientos adecuadas, y después la capa de óxido de estaño se pasiva y/o se estabiliza contra un crecimiento no controlado adicional, aplicando un sistema de pasivación libre de $Cr(VI)$ encima de éste, mediante el uso de un método de aplicación no electrolítico.

El tratamiento anódico de la presente invención debe tener lugar después del enlatado y/o la fusión por flujo y antes de la aplicación de un sistema de pasivación libre de $Cr(VI)$.

- El sistema de pasivación libre de Cr(VI) antes del cual se aplica el tratamiento anódico debe ser un tratamiento de pasivación química, preferiblemente un denominado procedimiento sin enjuagado, para la aplicación de un sistema de pasivación en seco sin enjuagado. No se espera que el pretratamiento anódico trabaje en combinación con un sistema de pasivación libre de Cr(VI) que se aplica por sí mismo electrofóticamente. En particular, no se espera que el pretratamiento anódico funcione en combinación con un sistema de pasivación libre de Cr(VI) que se aplica mediante un procedimiento electroquímico catódico, puesto que tal procedimiento eliminará la capa de tratamiento anódico mediante reducción electroquímica.
- Los sistemas de pasivación libres de Cr(VI) sin enjuague apropiados que se pueden usar en combinación con el tratamiento anódico de esta invención son, por ejemplo:
- todos los sistemas orgánicos tales como los ácidos orgánicos (ácido oleico, ácido abiético);
 - todos los sistemas orgánicos tales como acrilatos, dispersiones de poliuretano y otros tipos de recubrimientos orgánicos delgados;
 - agentes de acoplamiento orgánicos/inorgánicos, tales como sistemas de siloxano de un componente y de dos componentes;
 - sistemas inorgánicos tales como sistemas en base a silicatos;
 - sistemas inorgánicos en una matriz orgánica tales como fluoro-titanatos y zirconio-titanatos en combinación con una matriz polimérica orgánica.
- Otros métodos para aplicar una capa de óxido de estaño, y potencialmente para lograr el mismo efecto tecnológico, incluyen oxidación química por agentes oxidantes fuertes tales como permanganatos o peróxidos y oxidación térmica. El primero no se prefiere porque los agentes oxidantes fuertes son desagradables para los seres humanos y el medio ambiente, y el último método resulta muy extenso y puede tomar varios minutos a temperaturas muy altas para conseguir una capa de óxido de estaño de espesor adecuado.
- El tratamiento anódico de la presente invención es capaz de aplicar la capa de óxido de estaño adecuada en una escala de tiempo muy corta (hasta 0.1 s), que usa soluciones químicas amigables con el medio ambiente, y con un consumo de energía muy bajo.
- Aunque el método de acuerdo con la invención también trabaja con un espesor de la capa de óxido de estaño de por ejemplo 150 o 200 C/m², es preferible que el espesor D de la capa de óxido de estaño sea como máximo 100 C/m². Un valor por encima de 100 no es posible conseguir económicamente en el procedimiento de estampado a alta velocidad y también conduce a una adhesión reducida de recubrimientos orgánicos aplicados posteriormente. El intervalo preferido para el espesor D de la capa de óxido de estaño es por lo tanto de 30 a 100 C/m².
- Un valor mínimo adecuado de D es 40 C/m². Un valor máximo adecuado para D desde un punto de vista de eficiencia de procedimiento es 80 C/m² o incluso 60 C/m².
- En una realización preferible, el anión poliatómico en el electrolito es un anión de fosfato, de borato, de sulfato o de carbonato. En una realización preferible, el catión en el electrolito es Na⁺, K⁺ (Grupo 1) y/o Ca²⁺ (Grupo 2) y/o poliatómico, por ejemplo NH₄⁺.
- En una realización, el artículo es una tira de acero de empaquetado provista de una capa de estaño sobre al menos un lado (para composiciones químicas típicas, véase, por ejemplo, el documento EN10202-2001 o el documento ASTM 623M). Esta tira se produce de una manera conocida, por ejemplo por laminado en frío y recocido, y opcionalmente laminado por templado de una tira de acero de composición adecuada, seguido de estañado electrofóutico.
- En una realización, el artículo está provisto además de una capa de recubrimiento orgánico tal como lacas de oro epoxi-fenólicas, lacas blancas de epoxi-anhídrido, recubrimiento de PVC o vinil organosol, lacas de poliéster, recubrimientos de epoxi-amino o epoxiacrílico-amino-acuosos. La excelente adhesión de capas de recubrimiento orgánico a la hojalata pasivada permite proporcionar este producto como un reemplazo para los sistemas tratados con CDC y posteriormente recubiertos con polímero, que evita así el uso de cromatos por completo.
- La invención se explica a continuación por medio de los siguientes Ejemplos y Figuras no limitativos.
- Ejemplo 1
- Este Ejemplo describe varios ensayos a escala de laboratorio que tienen como objetivo demostrar el tratamiento anódico que usa diversos electrolitos y condiciones de procedimiento con respecto a la densidad de corriente A y el tiempo de tratamiento t.
- Para todos los resultados experimentales presentados aquí se usó hojalata no pasivada con flujo fundido. El material se produjo en una línea de estañado electrofóutico industrial (ETL). El peso de recubrimiento de estaño aplicado es aproximadamente 2.8 g/m². Después de la fusión del flujo, la cantidad de estaño libre es aproximadamente 1.9 g/m² y la cantidad de aleación FeSn₂ es aproximadamente 1.1 g/m², que corresponde a aproximadamente 0.9 g/m² de estaño

en la capa de aleación. Después del enlatado y la fusión del flujo, la tira de hojalata se pasó sobre el bobinador mientras se pasaba por la sección de pasivación de cromo. De este modo, se obtiene hojalata no pasivada sin contaminación con residuos de cromo.

Se usaron dos electrolitos:

- 5 • Solución de fosfato, que contiene 3.56 g/l de KH_2PO_4 y 7.22 g/l de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, pH = 7.1;
- Solución de decahidrato de carbonato de sodio, que contiene aprox. 1 g/l de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, pH = 10.3.

10 Obviamente, mientras que se usó decahidrato de carbonato de sodio en estos experimentos, los resultados serían igualmente alcanzables usando carbonato de sodio anhidro o un hidrato de carbonato de sodio con un número diferente de moléculas de agua de 10, siempre que se obtenga el pH apropiado. Antes del estudio, la capa de óxido de estaño "natural" se eliminó en un denominado tratamiento de soda catódica. La muestra se ubicó en la solución de carbonato de sodio de pH = 10.3 descrita anteriormente, a una temperatura de solución de 50°C. La muestra de hojalata se conectó entonces como cátodo a un galvanostato, y se aplicó una densidad de corriente de -1.0 A/dm^2 durante 1 segundo. La muestra se enjuagó entonces con agua desionizada y se usó inmediatamente para el experimento de tratamiento anódico (aplicación "húmedo en húmedo").

15 En los experimentos de tratamiento anódico, la muestra de hojalata se colocó en el electrolito a 50°C, y se conectó como ánodo a un galvanostato. Se emplearon diversas densidades de corriente (en el intervalo de $0.2 - 1.4 \text{ A/dm}^2$) y tiempos de tratamiento (en el intervalo de $0.4 - 9.0 \text{ s}$). Después del tratamiento, se retiró la muestra del electrolito, se enjuagó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente. El espesor de la capa de óxido de estaño se determinó entonces como se describió anteriormente.

20 La Figura 1 muestra una curva típica del potencial de reducción (V) como una función del tiempo (t) en un experimento de reducción de óxido de estaño.

25 La Figura 2 muestra el espesor de la capa de óxido de estaño (en C/m^2) en función de la carga pasada ($A \cdot t$) en el tratamiento anódico que usa la solución de fosfato para diferentes densidades de corriente (ver leyenda) y combinaciones de tiempo. La línea de puntos sirve como una guía para el ojo.

30 La Figura 3 muestra el espesor de la capa de óxido de estaño (en C/m^2) en función de la carga pasada ($A \cdot t$) en el tratamiento anódico que usa la solución de carbonato de sodio para diferentes densidades de corriente y combinaciones de tiempo. Por ejemplo, una densidad de corriente de 120 A/m^2 durante 0.4 segundos produjo el mismo espesor de capa que una densidad de corriente de 60 A/m^2 durante 0.8 segundos. Las líneas discontinuas sirven como guía para el ojo. A partir de las diferentes densidades de corriente (ver leyenda) y las diferencias asociadas en el tiempo de tratamiento es claramente visible que las diferentes combinaciones de tiempo (t) y densidad de corriente (A) resultan en el mismo espesor de capa de estaño.

35 Para un electrolito dado, la cantidad de óxido de estaño producida en el tratamiento anódico es una función única de la carga pasada. Para una carga dada, no importa si esto se logró, por ejemplo, por una densidad de corriente baja y un tiempo de tratamiento largo o por una densidad de corriente alta y un tiempo de tratamiento correspondientemente corto. Por lo tanto, el procedimiento de oxidación de estaño puede controlarse muy fácilmente sobre la carga total pasada y, en un procedimiento industrial, puede hacerse independiente de por ejemplo la línea de velocidad. Para el electrolito de carbonato de sodio con pH = 10.3 (Fig. 3), la relación entre el espesor de la capa de óxido de estaño y la carga total pasada muestra dos regímenes distintos. Cuando la carga pasada es baja, es decir, menor que aprox. 50 C/m^2 , se observa una empinada relación lineal. La pendiente de la línea de regresión en este régimen es de 0.92, que indica que la eficiencia (E) del procedimiento de oxidación es 92%. Con una carga pasada total superior, es decir, superior a 50 C/m^2 , el procedimiento de oxidación todavía progresa con el aumento de la carga, pero a una rata mucho más lenta.

40 En el electrolito de fosfato con pH = 7.1 (Fig. 2), también se observa una relación lineal entre el espesor de la capa de óxido de estaño y la carga total pasada (independientemente de la densidad de corriente), pero toma mucho más carga en comparación con el pH = 10.3 de electrolito de carbonato de sodio para lograr el mismo espesor de la capa de óxido de estaño. La pendiente de la línea de regresión para el electrolito de fosfato corresponde a 0.19, que muestra la eficiencia mucho menor de la reacción de oxidación en este caso.

45 En los siguientes Ejemplos, se sometió material de hojalata no pasivado, con flujo fundido, como se ha descrito anteriormente, a diversos tratamientos en una línea de procedimiento de bobina a bobina. La línea consta de las siguientes secciones: desenrollador, tanque de tratamiento electroquímico, tanque de enjuagado, unidad de secado con aire caliente, sección de aplicación de atomización de escurrimiento, segunda unidad de secado con aire caliente y bobinador. Todos los experimentos se realizaron a una velocidad de línea de 50 m/min que usa una bobina de hojalata de 300 mm de ancho. En todos los experimentos, el electrolito era la solución de carbonato de sodio que tenía un pH de 10.3 como se ha descrito anteriormente que se mantuvo a 60°C.

50 En algunos de los Ejemplos, se aplicó un tratamiento de pasivación libre de Cr(VI) a la hojalata usando una unidad de aplicación de atomización y escurrimiento. La solución de pasivación era un producto comercial, denominado

- 5 Granodine™ 1456, de Henkel AG & Co. KGaA (Düsseldorf, Alemania) que contenía, entre otras cosas, fluoro-titanatos, fluoro-zirconatos y polímeros orgánicos. En los experimentos se usó una solución de pasivación que contenía 150 g/l de Granodine™ 1456 en agua desionizada. La solución de pasivación se atomizó sobre un lado de la tira usando un sistema de Atomización de Rotor Ahlbrandt IQ-140. La tira se hizo pasar a continuación a través de un par de rodillos (no accionados) que consistía en un rodillo de recubrimiento de acero inoxidable y un rodillo de refuerzo recubierto de poliuretano, en el que se homogeneizó la película húmeda aplicada y se separó el líquido en exceso de la tira. Después de pasar a través de los rodillos de escurrimiento, la tira se calentó a 70°C usando un calentador inductivo y posteriormente se pasó a través de un secador de aire operado a una temperatura del aire de 90°C.
- 10 Las bobinas de hojalata no pasivadas recién recibidas se pasaron primero a través de la línea y se les dio un tratamiento catódico en carbonato de sodio usando el tanque de tratamiento electroquímico. Esto se hace para eliminar la capa de óxido de estaño 'natural' que se ha desarrollado sobre el material de hojalata no pasivado durante el almacenamiento. Se empleó una densidad de corriente catódica total de 1.11 A/dm² durante 0.72 s, dando una densidad de carga total de 80 C/m². A continuación, la bobina tratada se colocó de nuevo sobre el desenrollador y se sometió a los siguientes tratamientos:
- 15 A (Ejemplo Comparativo 1) - La bobina se pasó a través de la línea, que incluye el tanque de tratamiento electroquímico, pero no se aplicó corriente. No se aplicó tratamiento de pasivación.
- B (Ejemplo Comparativo 2) - La bobina se pasó a través del tanque de tratamiento electroquímico, pero no se aplicó corriente en el tanque de tratamiento electroquímico. En la sección de pasivación, aprox. se aplicaron 5 ml/m² de la solución de pasivación a la tira. Después de pasar a través del conjunto de rodillos de escurrimiento y unidad de secado, la tira se enrolló. La homogeneidad y el espesor de la capa de pasivación aplicada se determinó usando fluorescencia de rayos X mediante la medición de la concentración superficial del elemento Ti.
- 20 C (Ejemplo Comparativo 3) - La bobina se pasó a través del tanque de tratamiento electroquímico, se llenó con la solución de carbonato de sodio como se describió anteriormente, y se empleó una densidad de corriente anódica de 0.83 A/dm² durante 0.72 seg, dando una densidad de carga total de 60 C/m². No se aplicó tratamiento de pasivación.
- 25 D (Ejemplo de la Invención 1) - La bobina se pasó a través del tanque de tratamiento electroquímico, se llenó con la solución de carbonato de sodio como se ha descrito anteriormente, y se empleó una densidad de corriente anódica de 0.28 A/dm² durante 0.72 s, dando una densidad de carga total de 20 C/m². La pasivación de Granodine 1456 se aplicó como se ha descrito anteriormente.
- 30 E (Ejemplo de la Invención 2) - Como el Ejemplo de la Invención 1 pero usando una densidad de corriente anódica de 0.83 A/dm² durante 0.72 s, dando una densidad de carga total de 60 C/m².
- F (Ejemplo de Invención 3) - Como el Ejemplo 1 de Invención pero usando una densidad de corriente anódica de 1.39 A/dm² durante 0.72 s, dando una densidad de carga total de 100 C/m².

Las condiciones de los diversos tratamientos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condición de diferentes tratamientos empleados.

35

Tratamiento	Pretratamiento anódico	Densidad de carga anódica (C/m ²)	D (C/m ²)	Tratamiento de Pasivación	Espesor de capa de pasivación (mg Ti/m ²)
A Ejemplo comp. 1	No	-	28	No	-
B Ejemplo comp. 2	No	-	27	Si	1.3
C Ejemplo comp. 3	Si	60	54	No	-
D Ejemplo inv. 1	Si	20	31	Si	1.4
E Ejemplo inv. 2	Si	60	44	Si	1.3
F Ejemplo inv. 3	Si	100	50	Si	1.3

El rendimiento de varias muestras de hojalata tratadas se ensayó con respecto a tres propiedades que son de suma importancia con respecto al uso final de hojalata, tales como latas de alimentos, extremos de lata, etc.:

- Oxidación de la superficie de estaño en condiciones ambientales
- Resistencia a la tinción con sulfuro

40

• Adhesión de lacas después de la esterilización en medios alimentarios

5 Para determinar la rata de oxidación de la superficie de estaño, la cantidad de óxido de estaño presente en la superficie tratada se midió directamente después de preparar las muestras, usando el método coulométrico descrito anteriormente. A continuación, las muestras se almacenaron a temperatura ambiente en aire seco durante 14 semanas, después de lo cual se determinó de nuevo el espesor de la capa de óxido de estaño. Si el aumento del espesor de la capa de óxido de estaño durante este período es de 10 C/m² o menos, se considera que es adecuada la estabilidad de la capa de óxido de estaño.

10 Para determinar la resistencia de la hojalata tratada a la tinción con sulfuro, se sometieron las muestras preparadas a inmersión en una solución que contenía sulfuro. En base a una extensa investigación dentro de nuestros laboratorios, hemos encontrado que el procedimiento químico que conduce a la formación de manchas de sulfuro en hojalata procede como sigue. El azufre enlazado orgánicamente, tal como está presente en por ejemplo proteínas, se puede convertir, por ejemplo, por procedimientos de esterilización para sulfuros inorgánicos, tales como el anión S²⁻. Los sulfuros inorgánicos pueden desestabilizar la superficie del óxido de estaño y acelerar la disolución de los óxidos de estaño en los medios alimenticios. Una vez que la capa de óxido de estaño se disuelve de la superficie y el estaño metálico se expone al medio que contiene sulfuro, puede tener lugar la reacción química entre el estaño y el sulfuro, que conduce a la formación de sulfuro de estaño. Además, si la reacción continúa, puede tener lugar una reacción química entre el sulfuro y el hierro expuesto del sustrato de acero subyacente, que conduce a la formación de sulfuro de hierro. Los sulfuros de estaño y posiblemente los sulfuros de hierro presentes en la superficie de la hojalata se observan como manchas oscuras desagradables conocidas como manchas de sulfuro.

20 Nuestro método de ensayo para determinar la resistencia a la tinción con sulfuro se basa en la medición de la rata de disolución del óxido de estaño durante la exposición a una solución de sulfuro. Se ha encontrado que la rata de disolución de los óxidos de estaño se correlacionó fuertemente con el desarrollo de tinción con sulfuro en ensayos de la vida real. La ventaja de nuestro método es que los resultados se pueden cuantificar fácilmente, y ofrece una manera mejor y más rápida de investigar la tinción con sulfuros en comparación con la observación visual más comúnmente usada. Un método particularmente conveniente emplea una solución que contiene 5 g/l de NaOH y 5 g/l de Na₂S*3H₂O mantenido a 30°C. Se sumerge un espécimen de ensayo (sin lacar) en esta solución durante 6 minutos, y posteriormente se determina el espesor de la capa de óxido de estaño usando el método de ensayo coulométrico descrito anteriormente. Si el espesor de la capa de óxido de estaño después del ensayo de exposición antes mencionado es superior a 30 C/m², la resistencia a la tinción con sulfuro es adecuada.

30 Para determinar el rendimiento de la adherencia de la laca en diversos medios de simulador de alimento, las muestras se lacaron con una laca interna de color blanco para latas de alimentos, de epoxi-anhídrido. Esta laca es crítica con respecto a la adhesión y muy discriminante en los ensayos de esterilización y se usa comúnmente en la evaluación del producto estricto. La laca se aplicó a un peso de recubrimiento seco de 10-12 g/m². Los paneles lacados se esterilizaron a 121°C durante 60 minutos, en los siguientes medios:

- 35 1) agua desionizada
2) solución que contiene 22.5 g/l de ácido láctico en agua desionizada
3) solución que contiene 18.7 g/l de cloruro de sodio y 30 g/l de ácido acético en agua desionizada

40 Después de la esterilización, los paneles se dejaron enfriar y secar, después de lo cual se ensayó inmediatamente la adhesión de la laca en un ensayo denominado de cruce de trama y de cinta de acuerdo con el documento ASTM D3359 - 09e2 " Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test". Este ensayo da una clasificación en una escala de 0 (adhesión excelente) a 5 (adherencia muy pobre) y se realizó usando cinta adhesiva Scotch No. 610.

Los resultados de las pruebas de rendimiento descritas anteriormente se dan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Estabilidad de óxido de estaño y resistencia a la tinción con sulfuro

Tratamiento		Espesor de óxido de estaño en t = 0 wks (C/m ²)	Espesor de óxido de estaño en t = 14 wks (C/m ²)	Aumento en espesor (C/m ²)	Espesor de óxido de estaño después del ensayo de exposición a sulfuro (C/m ²)
A	Ejemplo comp. 1	28	47	19 (pobre)	20 (pobre)
B	Ejemplo comp. 2	27	25	-2 (bueno)	19 (pobre)
C	Ejemplo comp. 3	54	68	14 (pobre)	59 (bueno)
D	Ejemplo inv. 1	31	39	8 (bueno)	38 (bueno)
E	Ejemplo inv. 2	45	47	2 (bueno)	43 (bueno)

ES 2 644 868 T3

F	Ejemplo inv. 3	50	57	7 (bueno)	58 (bueno)
---	----------------	----	----	-----------	------------

Tratamiento		Solución 1 (Agua desionizada)	Solución 2 (Ácido láctico)	Solución 3 (Sal y Ácido)
A	Ejemplo comp. 1	5	4	3
B	Ejemplo comp. 2	1	1	1
C	Ejemplo comp. 3	5	2	4
D	Ejemplo inv. 1	1	1	1
E	Ejemplo inv. 2	3	2	1
F	Ejemplo inv. 3	1	1	1

5 El Ejemplo comp. 1 muestra que ningún tratamiento en toda la superficie de la hojalata conduce a una pobre estabilidad al óxido de estaño, a una pobre resistencia a la tinción con sulfuro y a una pobre adhesión de la laca. El Ejemplo comp. 2 muestra que un tratamiento de pasivación libre de Cr(VI) estabiliza la superficie del óxido de estaño, proporciona una excelente adherencia de la laca, pero tiene poca resistencia a la tinción con sulfuro. El Ejemplo comp. 3 muestra que el tratamiento anódico de la presente invención proporciona una resistencia a la tinción con sulfuro mucho mejor, pero dado que se aplica sin un tratamiento de pasivación adicional, la capa de óxido de estaño no es estable y la adhesión de la laca es pobre.

10 Los Ejemplos inv. 1 - 3 muestran que la combinación de tratamiento anódico en combinación con un tratamiento de pasivación libre de Cr(VI) conduce a la combinación deseada de resistencia a la tinción con sulfuro mejorada, a una capa estable de óxido de estaño y a buena adherencia de la laca.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una capa de pasivación en una tira de acero de empaquetado provista con una al menos una superficie estañada para formar una capa de óxido de estaño en dicha superficie estañada para proporcionar excelente resistencia a la tinción con sulfuro de la tira de acero de empaquetado, para producir un envase para empacar o una lata para envasar alimentos, donde dicho método comprende los pasos de:
- 5
- someter dicha superficie estañada a un tratamiento anódico a un pH de 8 a 11.5 en un electrolito acuoso adecuado, en el que el electrolito adecuado es una solución de fosfato, solución de borato, solución de sulfato o una solución de carbonato, en el que el electrolito para el tratamiento anódico no contiene aniones de halógeno monoatómicos (Grupo 17) tales como Cl⁻, F⁻ -en el que el espesor (D) de la capa de óxido de estaño, expresado en Coulomb/m² y que representa la carga total necesaria para reducir la capa a estaño metálico está relacionado con el tiempo de tratamiento anódico (t), la densidad de corriente (A) por medio de $D = E \times A \times t$, donde E es la eficiencia de la reacción electroquímica, y en la que D es al menos 30 C/m² y como máximo 100 C/m² ;
 - en el que el electrolito comprende cationes monoatómicos del Grupo 1 o 2 de la tabla periódica o cationes poliatómicos, y aniones poliatómicos;
 - 15 - dicho electrolito no comprende un silicato soluble en agua de la composición M₂O·nSiO₂, en el que M es un ión de metal alcalino o un ion de amonio cuaternario y n es un número natural entre 0.8 y 7;
 - en el que el tratamiento anódico se realiza en una línea de estañado industrial que se ejecuta a una velocidad de línea superior a 300 m/min;
 - en el que el tratamiento anódico se realiza en línea con o inmediatamente después del estañado electrolítico, y en el que el tiempo (t) de tratamiento anódico es como máximo de 5 segundos;
 - 20 - opcionalmente enjuagar y secar la superficie estañada tratada anódicamente
 - someter la superficie estañada tratada anódicamente a un tratamiento de pasivación química libre del uso de compuestos de cromo hexavalente
 - secado de la superficie estañada pasivada tratada anódicamente
 - 25 - procesamiento final tal como engrase, bobinado, corte, etc.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que D es como máximo 80 C/m².
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el valor de pH del electrolito para el tratamiento anódico no es inferior a 8.5.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el valor de pH del electrolito para el tratamiento anódico no es mayor de 11.0, preferiblemente no mayor de 10.5.
- 30
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el electrolito para el tratamiento anódico contiene uno o más de Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH⁴⁺.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el electrolito para el tratamiento anódico no contiene
- 35
- aniones monoatómicos tales como fluoruros, cloruros, bromuros y/o no
 - cationes de o que contienen metales de transición interna, metales de transición y metales posteriores a la transición.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el electrolito para el tratamiento anódico consiste principalmente en una solución acuosa de carbonato de sodio, preferiblemente a un valor de pH entre 10 y 11.5.
- 40
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tiempo (t) de tratamiento anódico es a lo sumo 2 segundos, preferiblemente entre 0.05 segundos y 1.5 segundos.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tratamiento anódico se realiza en línea con una línea de estañado electrolítico industrial, y en el que la densidad de corriente durante el tratamiento anódico (A) es al menos 10 A/m², preferiblemente al menos 50 A/m² y más preferiblemente al menos 100 A/m² y/o a lo sumo 4000 A/m², preferiblemente a lo sumo 2000 A/m² o más preferiblemente a lo sumo 1000 A/m².
- 45

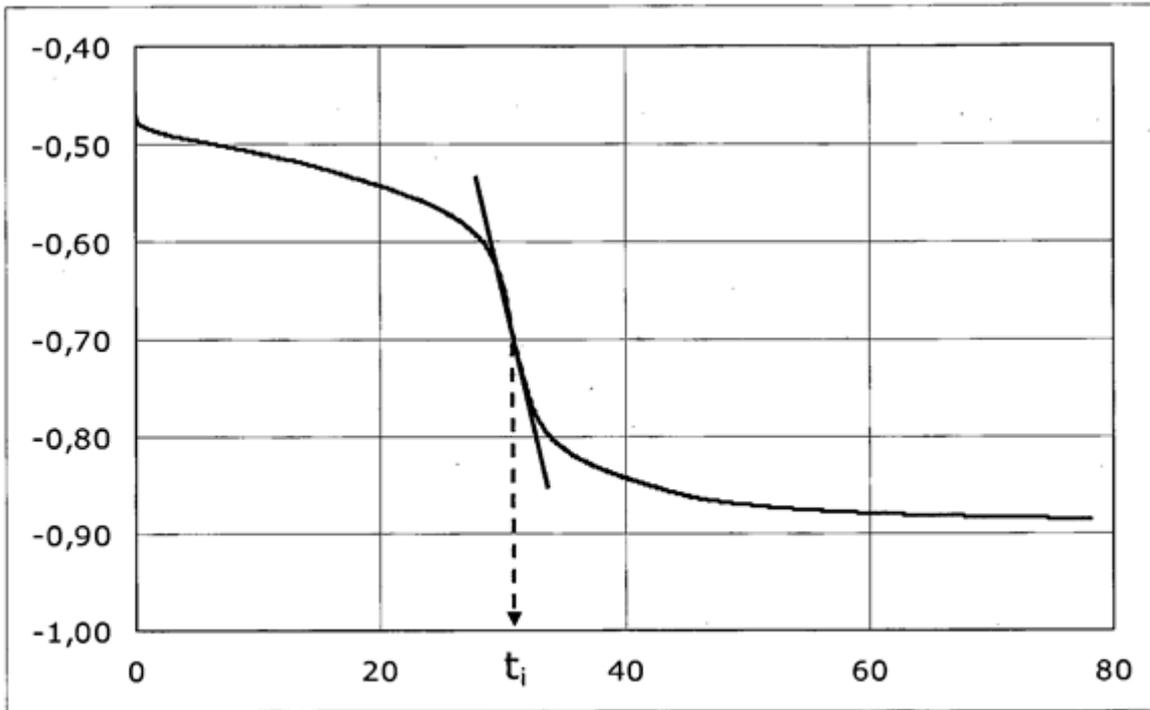


Figura 1

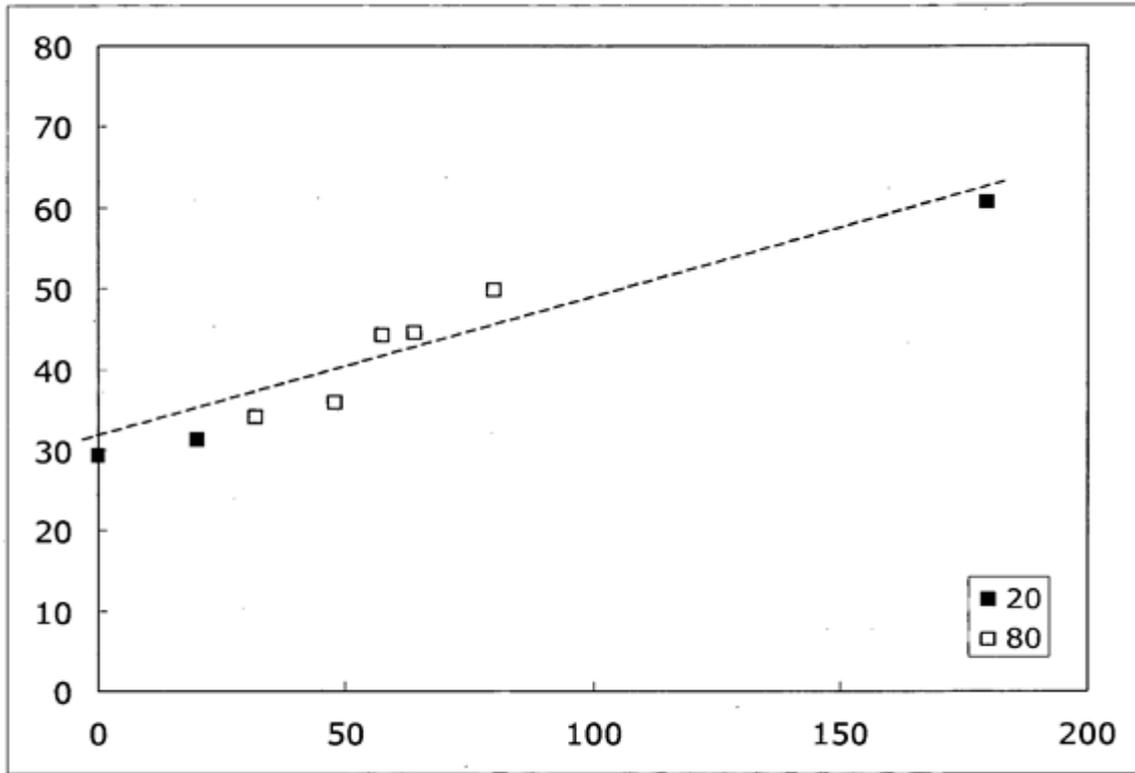


Figura 2

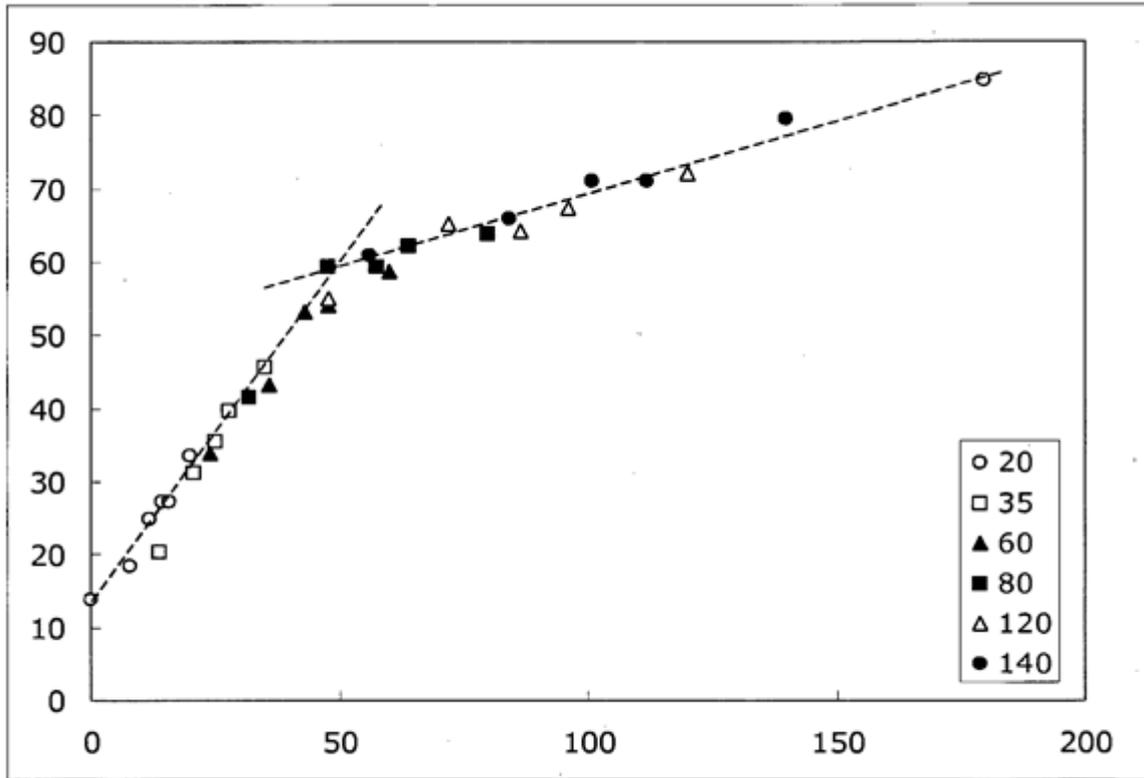


Figura 3