

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 952**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2014 PCT/EP2014/050191**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072538**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2014 E 14701481 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2917384**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de latas de aluminio y la composición de pretratamiento usada**

30 Prioridad:

08.11.2012 DE 102012220385

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

12.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RIESOP, JÖRG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 708 952 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 de fabricación de latas de aluminio y la composición de pretratamiento usada

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de cilindros de latas según la reivindicación 1 y una composición acuosa ácida según la reivindicación 10 para el pretratamiento de latas en cuyo desarrollo se configura una capa de conversión inorgánica-orgánica, que ofrece como tal una base de adherencia excelente por las ceras que mejoran el comportamiento de deslizamiento de las chapas de lata conformadas y el barnizado subsiguiente. La invención comprende a este respecto un procedimiento de pretratamiento químico en húmedo, en el que un cilindro de lata se pone en contacto en primer lugar con una composición acuosa ácida, que contiene compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti, Si, Hf o Ce y polímeros hidrosolubles con grupos hidroxilo, y a continuación con una dispersión acuosa de una cera. De esta manera los cilindros de latas confieren las propiedades de deslizamiento y modificación necesarias para las etapas del procedimiento posteriores de la fabricación de latas y se proporciona adicionalmente una base de adherencia de barniz excelente. Se pueden pretratar tanto las superficies exteriores como también las interiores de cilindros de latas metálicos en el procedimiento según la invención.

Las latas de acero estañado (hojalata) así como de aluminio (o de aleaciones de aluminio que se engloban a continuación por sencillez bajo "aluminio") y de acero están ampliamente extendidas para la conservación de alimentos y en particular de bebidas. En el proceso de la fabricación de latas, éstas se desengrasan habitualmente tras la embutición profunda de la chapa de lata formando el cilindro de lata, se lavan y se pretratan habitualmente con protección anticorrosión, para lo que están disponibles comercialmente por ejemplo productos limpiadores y soluciones de pasivación ácidos o alcalinos. Al menos las soluciones limpiadoras deben presentar una capacidad de solubilidad suficiente para los metales en cuestión, a fin de retirar las virutas metálicas de las latas de forma efectiva. Gracias al decapado de limpieza se raspa ya habitualmente la superficie de la lata, en tanto que en un pretratamiento subsiguiente con protección anticorrosión mediante soluciones de pasivación se conserva una cierta rugosidad superficial. Esta rugosidad de la superficie envolvente exterior de las latas cilíndricas condiciona que se eleve la fricción entre las latas que se tocan y entre las latas y dispositivos para la recepción y modificación posterior de los cilindros de latas. Esta fricción provoca en general pérdidas en la velocidad de transporte y procesado durante la entrega de las latas de una a la siguiente etapa de fabricación, por ejemplo, por tiempos de inactividad especialmente en puntos donde se forma un atasco por aislamiento de las latas, o por ralentización de los procesos de recepción y modificación de los cilindros de latas en las siguientes etapas del proceso hasta la terminación de la lata de bebida. Dado que de este modo se reduce la capacidad de la instalación de producción, se pretende acondicionar las superficies de la lata de modo que se vuelve lo más baja posible la fricción entre las latas que se tocan.

Con esta finalidad los cilindros de latas se proveen de un revestimiento que disminuye la fricción, el cual se aplica habitualmente en un enjuagado de acondicionamiento que sigue al pretratamiento de protección anticorrosión. En esta etapa de enjuagado se humedece el cilindro de lata con una solución la mayoría de las veces acuosas de tensoactivos especiales y/o sustancias orgánicas, que elevan las propiedades de deslizamiento de la superficie metálica. Las sustancias de este tipo se designan en el estado de la técnica de la fabricación de latas como "Mobility Enhancer". El pretratamiento de las chapas de lata embutidas profundamente formando el cilindro de lata comprende por ello habitualmente varias etapas de tratamiento químico en húmedo, de modo que junto al desengrasado o limpieza y el pretratamiento de protección anticorrosión también se realiza un acondicionamiento superficial de la superficie envolvente exterior de los cilindros de latas mediante un enjuague que contiene "Mobility Enhancer".

No obstante, la aplicación de una capa que reduce la fricción no debe conducir a que sufra la adherencia de barnizado, inscripciones u otros revestimientos aplicados para la protección anticorrosión y/o por motivos decorativos. En particular en la retracción ("Necking") y la conformación siguiente del borde de cilindro formando el reborde no se debe producir un deterioro del barnizado debido a la falta de adherencia del barniz. No obstante, precisamente en este proceso de conformación se observan con frecuencia desprendimientos de barnices de modo que se deben desechar los cilindros de latas deteriorados de esta manera.

55 El documento US 4,859,351 describe un acondicionamiento superficial semejante de latas metálicas para la reducción de la resistencia por fricción que contiene ésteres de fosfatos, alcoholes y/o ácidos grasos orgánicos hidrosolubles etoxilados, que se destacan por su compatibilidad con un barnizado subsiguiente.

60 Del documento US 6,040,280 se desprende igualmente un acondicionamiento superficial a base de ésteres de ácidos grasos y éteres de polioxialquilenos etoxilados para latas de aluminio, que no repercuten desventajosamente en el barnizado subsiguiente y siguen directamente a un tratamiento de conversión que contiene cromo.

Además, en el tratamiento superficial y el revestimiento de los cilindros de latas se debe garantizar que se satisfagan los diferentes requerimientos según el producto de llenado de las latas con vistas a la resistencia a la corrosión. A este respecto sólo se deben usar sustancias activas tales que en general sean inocuas ecológicamente y en particular técnicamente en los alimentos. Esto se refiere a la selección de componentes activos en el tratamiento

superficial igualmente como la selección del aglutinante en el barnizado exterior e interior de los cilindros de latas y esto independientemente de si técnicamente sólo está previsto el tratamiento de las superficies de lata exteriores, dado que por motivos técnicos en la producción se trabaja con frecuencia en el procedimiento de pulverización en el que no se puede evitar un cierto agarre en el interior del cilindro de lata.

En el estado de la técnica se conocen distintos procedimientos sin cromo para el tratamiento con protección anticorrosiva de latas metálicas, que usan con frecuencia ácidos inorgánicos, en particular ácido fosfórico, ácido fluorhídrico u otras fuentes de fluoruro y/o fluoruros complejos y que trabajan con o sin uso adicional de polímeros orgánicos.

Por ejemplo, el documento US-A-4,992,116 describe una solución de tratamiento ácida acuosa, que contiene fosfato, un ácido fluoroso de Zr, Ti, Hf o Si, así como un compuesto de polifenol, que representa un aducto Mannich de una amina substituida en un fenol de polialquileño o un tanino.

El documento EP-B-8942 da a conocer soluciones de tratamiento, preferentemente para latas de aluminio, que contiene a) 0,5 a 10 g/l de ácido poliacrílico o de un éster de él y b) 0,2 a 8 g/l al menos de uno de los compuestos de ácido de hexafluorocircónico, ácidos de hexafluorotitanico o ácido hexafluorosilícico.

El documento WO 2007113141 A1 da a conocer un procedimiento de fabricación de latas de aluminio, en el que se modifica una lata metálica de aluminio formando un cilindro de lata, se pretrata la superficie del cilindro de lata con una composición acuosa ácida y/o se barniza y se modifica adicionalmente el cilindro de lata pretratado y/o barnizado. Las latas de aluminio se ponen en contacto con una composición acuosa, que contiene al menos un compuesto hidrosoluble de los compuestos de los elementos Zr, Ti o Hf en combinación con HF, monofluoruro, bifluoruro y fluoruros complejos, fosfatos (iones fosfatos), fosfatos condensados, ácidos fosfónicos, fosfanatos así como opcionalmente al menos un compuesto seleccionado de entre compuestos de N o polímeros orgánicos, copolímeros, copolímeros en bloque, taninos, ácido taninos, complejos de taninos o compuestos fenólicos.

El objetivo de la presente invención consiste ahora en poner a disposición un procedimiento para la fabricación de latas metálicas, que presente un espectro de rendimiento mejorado con vistas a los diferentes requerimientos mencionados anteriormente. En particular, se debe mejorar aún más el comportamiento de deslizamiento y modificación de las chapas de latas embutidas profundamente formando el cilindro de lata y simultáneamente se proporcione una base de adherencia con protección anticorrosión excelente para un barniz protector.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento de fabricación multietapa para cilindros de latas, en el que

(A) una rodaja de una chapa de aluminio se embute profundamente formando un cilindro de lata abierto en un lado; (B) al menos la superficie envolvente exterior del cilindro de lata abierto en un lado se pretrata y barniza en tanto que al menos la superficie envolvente exterior del cilindro de lata se pone en contacto

(i) con una composición acuosa ácida que contiene

(a) al menos un compuesto inorgánico hidrosoluble de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce, y

(b) al menos una resina orgánica hidrosoluble que presenta al menos grupos hidroxilo, donde la suma del índice de ácido y/o índice de hidroxilo es al menos de 50 mg KOH/g,

y a continuación –con o sin etapa de enjuague intermedia–

(ii) con una dispersión acuosa de una cera, y

(iii) con o sin una etapa de enjuague directamente subsiguiente a la etapa (ii) se provee con un barniz protector, cuyo aglutinante está seleccionado de entre resinas de acrilato o de poliéster; y

(C) el cilindro de lata pretratado y barnizado se retrae para el estrechamiento del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde abierta en un lado y/o se conforma formando el reborde en la zona de borde abierta en un lado.

Un compuesto inorgánico es hidrosoluble en el sentido de la presente invención, cuando con una temperatura de 20 °C se pueden disolver 50 g del compuesto inorgánico en un kilogramo de agua con un valor de pH de 3, sin que se configure un cuerpo de fondo insoluble en la fase acuosa.

Un polímero orgánico es hidrosoluble en el sentido de la presente invención cuando con una temperatura de 20 °C se pueden disolver 10 g de polímero en un kilogramo de agua con un valor de pH de 3 y además está presente una solución clara. Una solución clara está presente cuando el valor de enturbiamiento (NTU) medido según la norma DIN ISO 7027 con una longitud de onda de 860 nm en el procedimiento de luz dispersa con una temperatura de la solución de 20 °C se sitúa por debajo de un valor de 50.

El índice de ácido es según la invención una magnitud medida a determinar experimentalmente, que es una medida del número de los grupos de ácido libres en el polímero o en la mezcla de polímeros. El índice de ácido se determina en tanto que se disuelve una cantidad pesada del polímero o de la mezcla de polímeros en una mezcla de

disolventes de metanol y agua destilada en la relación de volumen 3:1 y, a continuación, se valora de forma potenciométrica con 0,05 ml/l de KOH en metanol. La medición potenciométrica se realiza con un electrodo de una barra (LL-Solvotrode® de la empresa Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de ácido se corresponde a este respecto con la cantidad a añadir de KOH por gramo de

5

Análogamente es válido según la invención que el índice de hidroxilo se pueda determinar como medida para el número de los grupos hidroxilo libres en el polímero o en una mezcla de polímeros experimentalmente mediante valoración potenciométrica. Para ello se calienta una cantidad pesada del polímero o de la mezcla de polímeros en una solución de reacción de 0,1 mol/l de anhídrido de ácido ftálico en piridina a 130 °C durante 45 minutos y en primer lugar se mezcla con 1,5 veces el volumen de la solución de reacción de piridina y a continuación con 1,5 veces el volumen de la solución de reacción en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). La cantidad liberada de ácido ftálico se valora en esta mezcla mediante 1 M de sosa caustica. La cantidad potenciométrica se realiza con un electrodo en una barra (LL-Solvotrode® de la empresa Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de hidroxilo se corresponde a este respecto con la cantidad a añadir de NaOH por gramo de polímero o mezcla de polímeros en el punto de inflexión de la curva de valoración potenciométrica.

10

15

Una etapa de enjuague en el sentido de la presente invención sirve, siempre y cuando no se determine otra cosa, exclusivamente para la retirada de un film húmedo que se adhiere sobre la superficie de lata que contiene los componentes activos de una etapa de tratamiento químico en húmedo anterior. Una etapa de enjuague se realiza por ello preferentemente con agua, donde el agua de enjuague presenta preferentemente un residuo de secado de menos de 1 g/l, de forma especialmente preferida de menos de 100 ppm, en particular de forma preferida de menos de 10 ppm.

20

Bajo una cera se designan según el sentido de la presente invención sustancias orgánicas que con 20 °C son amasables, sólidas hasta duras frágiles, presentan una estructura gruesa hasta cristalina fina, son a color translúcidas hasta opacas, pero no de tipo vidrio, por encima de 40 °C se funden sin descomposición, son ligeramente fluidas (menos viscosas) poco por encima del punto de fusión, presentan una consistencia y solubilidad muy dependiente de la temperatura, así como se puede pulir bajo ligera presión. Si no se satisface más de una de las propiedades arriba expuestas, la sustancia orgánica no es cera.

25

30

El procedimiento según la invención logra en primer lugar una buena adherencia de las ceras, que se aplican en la segunda etapa obligatoria del procedimiento sobre la superficie del cilindro de lata. La adherencia de las ceras es tal que, en etapas de enjuague terminales en el procedimiento según la invención, que se realizan antes de la aplicación del barniz de la lata, no se observa una remoción mencionable de la capa de cera. La buena adherencia de las ceras de nuevo eleva la movilidad de los cilindros de latas en la fabricación industrial de latas, en particular en la salida de las etapas de fabricación individuales, dado que la fricción de las superficies envolventes que se tocan de los cilindros de latas se reduce claramente, de modo que se pueden garantizar elevadas velocidades de transporte y por consiguiente también de producción.

35

40

Además, el comportamiento de modificación de los cilindros de latas tratados según la invención se mejora tras la aplicación de un barniz de lata, donde los desprendimientos de barniz al estrecharse el diámetro de lata en el extremo superior ("Necking") y tras la conformación del extremo superior formando el reborde aparecen con menos frecuencia y en medida mucho más pequeña.

45

Por ello en particular es ventajoso el procedimiento según la invención para la modificación en la zona de borde en el extremo abierto del cilindro de lata, donde se comprende cada modificación semejante, que es directamente necesaria para el establecimiento de una conexión del cilindro de lata con una tapa de cierre, por ejemplo la retracción del extremo abierto del cilindro de lata para el estrechamiento del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde ("Necking") y/o la conformación del cilindro de lata formando el reborde.

50

Según la invención se prefieren procedimientos en los que el contenido de los compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce según el componente a) en la composición acuosa en la etapa (i) se sitúe en el rango de 0,01-1 g/l referido a la totalidad de los elementos mencionados anteriormente, donde la fracción de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr y/o Ti es preferentemente al menos de 0,01 g/l, de forma especialmente preferida 0,02 g/l referido a la totalidad de los elementos Zr y Ti.

55

Además, en este contexto es preferible que los compuestos hidrosolubles según el componente a) de la composición acuosa en la etapa (i) del procedimiento según la invención estén seleccionados de entre complejos fluorados de los elementos Zr, Ti y/o Si, de forma especialmente preferida de entre los complejos fluorados de los elementos Zr y/o Ti.

60

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

65

La fracción de las resinas orgánicas a utilizar en el procedimiento según la invención en la etapa (i) según el componente b) se sitúa en la composición acuosa ácida preferentemente en el rango de 0,1-50 g/l, de forma especialmente preferida en el rango de 0,5-10 g/l.

5 La resina orgánica hidrosoluble a usar en el procedimiento según la invención según el componente b) de la composición acuosa ácida en la etapa (i) está seleccionada preferentemente entre polímeros o copolímeros a base de éteres de vinilo, alcoholes de vinilo, ácido (meta)acrilato, ácido maleico o ácido fumárico, entre poliésteres que contienen grupos hidroxilo así como entre productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos, son especialmente preferida resinas orgánicas que representan productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos, en particular productos de condensación de glicolurilo con aldehídos con un índice de hidroxilo de preferentemente al menos 50 mg de KOH/g. El grado de alquilación de los productos de condensación de glicolurilo o melamina con aldehídos se sitúa en este caso preferentemente por debajo del 20%, de forma especialmente preferida por debajo del 10 %. Para los productos de condensación mencionados anteriormente es válido que se prefieran aldehídos primarios, en particular acetaldehído y formaldehído.

15 Además, es preferible que la composición acuosa ácida en la etapa (i) del procedimiento según la invención contenga adicionalmente iones fosfatos, preferentemente en una cantidad de al menos 0,1 g/l. El uso de fosfatos mejora las propiedades de protección anticorrosión de la capa de conversión formada en la etapa (i). La fracción de iones fosfatos no sobrepasa preferentemente los 10 g/l por motivos de rentabilidad del procedimiento y para la prevención de lodos de fosfato.

20 En el procedimiento según la invención, el valor de pH de la composición acuosa ácida en la etapa (i) es no menor de 2, de forma especialmente preferida no menor de 3, y preferentemente no mayor de 6, de forma especialmente preferida no mayor de 5.

25 En el procedimiento según la invención el cilindro de dosificación abierto en un lado en la etapa (ii) se pone en contacto con una dispersión acuosa de una cera, a fin de garantizar propiedades de deslizamiento suficientes de las superficies envolventes exteriores del cilindro de lata en el caso de contacto con otras latas o con herramientas de recepción en la fabricación de latas. La cera utilizada para ello está seleccionada preferentemente entre ceras sintéticas, de forma especialmente preferida entre ceras de polialquilenos oxidados, en particular preferiblemente entre ceras de polietileno oxidado, donde el contenido de ceras en la dispersión acuosa en la etapa (ii) es preferentemente al menos de 0,1 g/l, de forma especialmente preferida al menos 1 g/l, a fin de asegurar que se puede poner una cantidad suficiente de cera sobre las superficies del cilindro de lata pretratadas según la etapa (i). Por motivos de rentabilidad del procedimiento según la invención, la fracción de ceras en la dispersión acuosa en la etapa (ii) no es mayor preferentemente de 50 g/l, de forma especialmente no mayor de 10 g/l.

40 Después de la etapa (ii) del procedimiento según la invención siguen habitualmente otras etapas de tratamiento químico en húmedo, que comprenden en último término el revestimiento del cilindro de lata con un barniz de lata. En la aplicación del barniz de lata se diferencia entre las barnices interiores y exteriores en la fabricación de latas. El procedimiento según la invención representa a este respecto un pretratamiento apropiado de protección anticorrosión y que proporciona una adherencia del barniz para la aplicación tanto de barnices exteriores como interiores.

45 Por ello, en el procedimiento según la invención, al menos la superficie envolvente exterior del cilindro de lata abierto en un lado se provee de un barniz de protección tras la puesta en contacto con la composición acuosa en la etapa (ii) y eventualmente tras una etapa de enjuague directamente subsiguiente a la etapa (ii).

50 Dado que los barnices interiores de la lata con frecuencia están en contacto con alimentos, se plantean requerimientos especiales en el revestimiento de las superficies interiores de latas. En el estado de la técnica tiene lugar, por ejemplo, un abandono del uso de resinas epoxi basadas en bisfenol A como barniz interior de lata. Así están en vigor distintas propuestas legislativas nacionales, entre otras promovidas por la directiva CE 2002/72/CE, para la fijación de límites superiores para la migración de bisfenol A desde los envases exteriores a los alimentos.

55 Dado que en la aplicación de barniz sobre las superficies exteriores de lata no se puede evitar completamente en el procedimiento técnico un agarre del barniz pulverizado la mayoría de las veces en el interior de la lata, también se utilizan preferiblemente barnices apropiados para alimentos para el barnizado en la zona exterior de la lata.

60 Ahora se ha comprobado que el procedimiento según la invención también es apropiado para tales barnices protectores, cuyos aglutinantes se basan en resinas de acrilato y resinas de poliéster.

65 Por ello, en el procedimiento según la invención para la fabricación de cilindros de latas embutidos profundos, al menos la superficie envolvente exterior del cilindro de lata abierto en un lado se provee con tales barnices protectores, cuyos aglutinantes están seleccionados de entre resinas de acrilato y/o resinas de poliéster, donde las resinas de acrilato se componen preferentemente de copolímeros de alquenos, en particular eteno, propeno, 1 buteno, 2 buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dieno y ácidos carboxílico insaturados α,β , en

particular ácido cinámico, ácido crotánico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

5 En el procedimiento según la invención, la puesta en contacto de las composiciones acuosas correspondientes en las etapas (i) e (ii) así como la aplicación del barniz protector se realiza preferentemente por pulverización, por ejemplo, en el procedimiento sin aire (*airless*).

10 En el así denominado procedimiento sin aire, los líquidos correspondientes se atomizan sin aire y así se aplican sobre la superficie del material. En este procedimiento de pulverización se aplica una cantidad predeterminada de líquido, mientras que la lata rota alrededor de su eje longitudinal propio para la configuración de un film húmedo homogéneo, mediante pistolas de pulverización.

15 Después de la aplicación del film húmedo para el revestimiento con un barniz protector se endurecen los cilindros de latas abiertos en un lado, tratados de esta manera preferentemente con temperaturas en el rango de 120 °C a 200 °C (temperatura del objeto) formando un film de barniz.

20 Los cilindros de latas abiertos en un lado, tratados químicamente en húmedo en un procedimiento de este tipo y provistos con un barniz protector se modifican en el desarrollo posterior de la fabricación de latas habitualmente en la zona de borde abierta en un lado, a este respecto se retraen en particular para el estrechamiento del diámetro del cilindro de lata en la zona de borde ("Necking") y se conforman formando el reborde.

25 El comportamiento de modificación mejorado de los cilindros de latas, proporcionado debido al procedimiento según la invención junto a la protección anticorrosión, la adherencia del barniz y el valor de deslizamiento bajo, se usa luego técnicamente cuando el proceso de modificación mencionado anteriormente se conecta con el pretratamiento químico en húmedo según las etapas del procedimiento (i), (ii) e (iii).

30 Por ello el procedimiento según la invención para la fabricación de cilindros de latas embutidos profundamente se caracteriza porque las etapas del procedimiento (i) e (ii), así como una etapa subsiguiente para la aplicación de un barniz protector (iii) sólo se realizan sobre cilindros de latas abiertos de un lado semejantes, que no están modificados en la zona de borde abierta en un lado, allí no están retraídos para el estrechamiento del diámetro del cilindro de lata ni están conformados formando el reborde.

35 Los cilindros de latas abiertos en un lado usados en el procedimiento según la invención están embutidos profundamente a partir de chapa de aluminio.

Además, la presente invención comprende una composición acuosa ácida especialmente apropiada para el pretratamiento químico en húmedo según la etapa del procedimiento (i) del procedimiento según la invención para la fabricación de cilindros de latas abiertos en un lado.

40 Una composición acuosa ácida según la invención semejante para el tratamiento superficial de latas metálicas posee un valor de pH en el rango de 2 a 5 y contiene

45 (a) 0,005-0,5 % en peso, preferentemente 0,01-0,1 % en peso de complejos fluorados de los elementos Zr, Ti y/o Si referido a los elementos correspondientes,

(b) 0,1-3 % en peso de resinas hidrosolubles seleccionadas entre productos de condensación de glicolurilo con aldehídos, donde el producto de condensación presenta preferentemente un índice de hidroxilo de al menos 50 mg de KOH/g y el grado de alquilación del producto de condensación es preferentemente menor del 20 %.

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

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

55 Tras la embutición profunda de la rodaja formando el cilindro de lata abierto en un lado se realiza preferentemente una etapa de limpieza para la retirada de los líquidos del tratamiento del metal.

Ejemplos de realización:

60 Como receta base para el pretratamiento de latas de aluminio (EN AW-3104) se ha usado una solución de tratamiento acua ácida con la siguiente composición:

65 50 ppm Zr de H_2ZrF_6
40 ppm B de ácido bórico
80 ppm PO_4 de ácido fosfórico
300 ppm NO_3 de ácido nítrico

25 ppm de fluoruro libre (medido con electrodo selectivo de iones)
 Valor de pH 3,2

5 En una primera etapa tiene lugar un tratamiento de conversión de las superficies exteriores de las latas con la solución de tratamiento mencionada anteriormente, que contiene adicionalmente un polímero orgánico. Los siguientes polímeros orgánicos se han usado en un tratamiento de conversión semejante:

- 10 Org1: resina de tetrametilglicolurilo (índice de hidroxilo 450-480 mg de KOH/g)
 Org2: copolímero de ácido maleico y metil vinil éter (índice de ácido 220 – 280 mg de KOH/g)
 Org3: ácido poliacrílico

15 Las superficies exteriores de las latas de aluminio se han pulverizado así en primer lugar con las soluciones de tratamiento expuestas en la tabla 1, a continuación se han enjuagado con agua desionizada ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) y luego en una segunda etapa se han pulverizado con una solución acusa que contenía 7 g/l de un acera de polietileno oxidada no iónica emulsionada y directamente después se han enjuagado de nuevo con agua desionizada ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) y a continuación se han secado a 60 °C de temperatura de objeto.

Tabla 1
 Formulaciones para el tratamiento superficial de latas de aluminio

Nº de ejemplo	Polímero en g/l			Recubrimiento de capa ¹ en Zr mg/m ²
	Org1	Org2	Org3	
V1	-	-	-	19
E1	6	-	-	20
E2	-	6	-	22
E3	-	-	6	19

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

20 Las propiedades de las superficies de lata exteriores, que se han pretratado conforme al procedimiento en dos etapas descrito anteriormente, se han determinado en la tabla 2 conforme al comportamiento de deslizamiento y adherencia de barniz.

25 El comportamiento de deslizamiento se ha determinado en tanto que se han apilado tres latas en forma de un triángulo, donde las dos latas inferiores que forman la base se han elevado en un extremo verticalmente respecto a la dirección longitudinal de la lata. Durante la elevación en un lado de la pila de latas se indica el ángulo entre el eje de lata y la horizontal como "Slip Angle", en el que la lata superior comienza a deslizarse. Este test se ha repetido cinco veces con distintas latas, pero pretratadas de forma similar y se ha formado el promedio del "Slip Angle" determinado respectivamente.

30 La adherencia de barniz se ha determinado tras el barnizado exterior realizado de las latas pretratadas con un barniz de lata habitual en el mercado (base de barniz: poliéster modificado de acrilato, empresa DSM, Uradil ® SZ250; espesor de capa aprox. 15 µm) y tras el estrechamiento o recalado del borde de lata abierto ("Necking") y rebordeado de 90° del borde de lata. La evaluación se realizó visualmente en la zona de modificación de la lata según los criterios seguidos para las respectivas cinco latas:

- 35 1: sin grietas o desprendimientos de barniz visibles
 2: grietas y ligeros desprendimientos de barniz
 3: fuertes desprendimientos de barniz

Tabla 2
 Comportamiento de deslizamiento y adherencia de barniz de las superficies de lata exteriores pretratadas según la tabla 1

Nº de ejemplo	Slip Angle	Adherencia de barniz
V1	33	3
E1	22	1
E2	25	1-2
E3	26	1-2

40 Los resultados muestran que, en el procedimiento de dos etapas según la invención para el tratamiento superficial, en particular con composiciones que contienen en la primera etapa la resina de glicolurilo (E1) se obtienen los Slip Angle más bajos y la mejor adherencia de barniz (E1-E3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de cilindros de latas, en el que

5 (A) una rodaja de una chapa de aluminio se embute profundamente formando un cilindro de lata abierto en un lado;
 (B) al menos la superficie envolvente exterior del cilindro de lata abierto en un lado se pretrata y barniza en tanto que
 al menos la superficie envolvente exterior del cilindro de lata abierto en un lado se pone en contacto

10 (i) con una composición acuosa ácida que contiene

(a) al menos un compuesto inorgánico hidrosoluble de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce, y
 (b) al menos una resina orgánica hidrosoluble que presenta al menos grupos hidroxilo, donde la suma del
 índice de ácido y/o índice de hidroxilo de las resinas orgánicas correspondientes es al menos de 50 mg
 KOH/g,

15 y a continuación –con o sin etapa de enjuague intermedia–

(ii) con una dispersión acuosa de una cera, y

20 (iii) con o sin una etapa de enjuague directamente subsiguiente a la etapa (ii) se provee con un barniz protector,
 cuyo aglutinante está seleccionado de entre resinas de acrilato o de poliéster; y

(C) el cilindro de lata pretratado y barnizado se retrae para el estrechamiento del diámetro del cilindro de lata en la
 zona de borde abierta en un lado y/o se conforma formando el reborde en la zona de borde abierta en un lado.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos hidrosolubles según el
 componente a) de la composición acuosa ácida en la etapa (i) están seleccionados de entre complejos fluorados de
 los elementos Zr, Ti y/o Si.

30 3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de
 compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti, Si, Hf y/o Ce según el componente a) en la
 composición acuosa ácida en la etapa (i) se sitúa en el rango de 0,01-1 g/l referido a la totalidad de los elementos
 mencionados anteriormente, donde la fracción de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr y/o Ti
 es preferentemente al menos de 0,01 g/l, de forma especialmente preferida al menos de 0,02 g/l referido a la
 totalidad de los elementos Zr y Ti.

35 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la resina orgánica
 hidrosoluble según el componente b) de la composición acuosa ácida en la etapa (i) está seleccionada de entre
 polímeros o copolímeros a base de éteres de vinilo, alcoholes de vinilo, ácido (meta)acrilato, ácido maleico o ácido
 fumárico, entre poliésteres que contienen grupos hidroxilo, así como entre productos de condensación de glicolurilo
 o melamina con aldehídos.

40 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de
 resinas orgánicas hidrosolubles según el componente b) en la composición acuosa ácida en la etapa (i) se sitúa en
 el rango de 0,1-50 g/l, preferentemente en el rango de 0,5-10 g/l.

45 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición
 acuosa ácida en la etapa (i) contiene adicionalmente iones fosfatos, preferentemente en una cantidad de al menos
 0,1 g/l, pero preferentemente no más de 10 g/l de iones fosfatos.

50 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición
 acuosa ácida en la etapa (i) presenta un valor de pH no menor de 2, preferentemente no menor de 3, y no mayor de
 6, preferentemente no mayor de 5.

55 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cera en la
 dispersión acuosa en la etapa (ii) está seleccionada entre ceras sintéticas, preferentemente entre ceras de
 polialquilenos oxidadas, de forma especialmente preferidas de ceras de polietilenos oxidadas, donde el contenido de
 las ceras en la dispersión acuosa se sitúa preferentemente en el rango de 0,1-50 g/l, de forma especialmente
 preferida en el rango de 1-10 g/l.

60 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la puesta en contacto
 con las composiciones acuosas correspondientes en las etapas del procedimiento (i) y (ii) así como la aplicación del
 barniz protector se realizan respectivamente por pulverización.

65 10. Composición ácida acuosa con un valor pH en el rango de 2 a 5 para el tratamiento superficial de latas metálicas
 que contiene

- a) 0,005-0,5 % en peso de complejos fluorados de los elementos Zr, Ti y/o Si referido a los elementos correspondientes,
- b) 0,1-3 % en peso de resinas hidrosolubles seleccionadas entre los productos de condensación de glicolurilo con aldehídos.

5

11. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada porque** el producto de condensación de glicolurilo con aldehídos presenta un índice de hidroxilo de al menos 50 mg de KOH/g, donde el grado de alquilación es preferentemente menor del 20 %.