

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 402**

51 Int. Cl.:

C23C 22/05 (2006.01)

C25D 11/34 (2006.01)

C23C 22/82 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2016 E 16179382 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3133187**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento térmico de una chapa negra revestida de una capa de conversión**

30 Prioridad:

21.08.2015 DE 102015113878

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

10.07.2019

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH (50.0%)
Koblenzer Strasse 141
56626 Andernach, DE y
THYSSENKRUPP AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARMANN, ANDREA;
LOMMEL, TANJA;
SAUER, REINER;
KASDORF, TATJANA;
SCHLEICH, MARTIN;
MALEJCZYK, MONIKA y
RINK, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 719 402 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 el tratamiento térmico de una chapa negra revestida de una capa de conversión

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento térmico de una chapa negra revestida de una capa de conversión según el preámbulo de la reivindicación 1, así como a la aplicación del procedimiento en la fabricación de una chapa negra protegida frente a la corrosión.

10 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 innoble (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 es más noble en comparación con el acero). Para la fabricación de envases, en particular en el sector de alimentos, se usan por ejemplo chapas ultrafinas (hojalatas) muy extensamente estañadas. Las hojalatas se caracterizan por una estabilidad frente a la corrosión muy buena y un buen comportamiento de conformación así como su soldabilidad y son muy adecuadas por tanto para la fabricación de envases, tal como por ejemplo latas para bebidas.

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

20 Por capas de conversión se entiende capas 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. La aplicación se realiza por ejemplo en el procedimiento de no enjuagado por medio de dispositivos de revestimiento por rodillos o sistema de pulverización. Las capas de conversión garantizan en particular en chapas extrafinas una protección frente a la corrosión muy eficaz, una buena base adherente para lacados y plásticos y éstas evitan rozamiento superficial y desgaste.

25 Dependiendo del sustrato se diferencia 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 sobre la superficie metálica una capa que contiene cromo que protege frente a la corrosión. Por el documento GB 1234181-A se conoce un revestimiento de conversión que contiene cromo para superficies metálicas, que contiene partes constituyentes de cromo sextavalente y trivalente.

30 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. Así se conocen procedimientos para la generación de capas de conversión libres de cromo sobre superficies de cinc o bien de aluminio, por ejemplo por el documento WO 97/40208-A y el documento EP 2532769 A1. En el documento WO 2008/119675 se han descrito además 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.

35 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. El documento EP 2845929 A1 divulga un procedimiento para el revestimiento de una hojalata con un revestimiento de polímero, en particular de PET, PP o PE.

40 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 lacas 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.

45 Estos inconvenientes pueden evitarse con el procedimiento conocido por el documento DE 10 2013107506 A1 para la pasivación de chapa negra en forma de banda. El documento DE 10 2013107506 A1 muestra una posibilidad de pasivar chapa negra sin el uso de soluciones de tratamiento que contienen cromo y debido a ello protegerla frente a la corrosión. Las chapas negras tratadas según este procedimiento pueden usarse como sustituto de hojalata y de chapa de acero libre de estaño (TFS o bien ECCS) por ejemplo en la fabricación de envases metálicos tal como latas. Para el uso de la chapa negra descrita en el documento DE 10 2013107506 A1 para la fabricación de latas se reviste la superficie de chapa negra pasivada para la mejora de la estabilidad frente a la corrosión al menos sobre un lado con un revestimiento orgánico, tal como por ejemplo lacas o revestimientos poliméricos de PET, PP o PE, o

combinaciones de los mismos. El lado revestido forma en la fabricación de latas el lado interior de la lata, que puede entrar en contacto con sustancias constitutivas que contienen ácido y por tanto debe protegerse especialmente frente a la corrosión, siendo posible también revestimientos en los dos lados para proteger también el lado exterior de la lata frente a la corrosión en atmósfera húmeda.

5 Se ha mostrado, sin embargo, en estas chapas negras que los revestimientos orgánicos no presentan adherencia suficiente sobre la superficie de chapa negra pasivada. En particular, en el caso de un secado sólo de corta duración en el intervalo de segundos, tal como se realizan en procedimientos convencionales de revestimiento de bobina, *coilcoating*, en los que se mueve la chapa negra en forma de banda con velocidades de banda de más de 200 m/min, se ha mostrado que los revestimientos orgánicos (laca o bien revestimiento polimérico) sobre la superficie de
10 chapa negra pasivada con una capa de conversión durante la conformación posterior (por ejemplo en procedimientos de embutición profunda de la fabricación de latas) no se adhieren en medida suficiente a la chapa negra. Los ensayos de comparación han demostrado que en caso de cargas mecánicas, tal como se producen en procesos de conformación, puede tener lugar un desprendimiento de la capa de conversión de la superficie de acero de la chapa negra. Para la mejora de la adherencia de revestimientos orgánicos sobre la superficie de chapa negra pasivada con la capa de conversión se propone en el documento DE 10 2013107506 A1 el uso de un agente adhesivo, que se añade mediante mezclado a la solución de tratamiento que se aplica para la formación de la capa de conversión sobre la superficie de la chapa negra. Sin embargo, esto puede mejorar sólo la adherencia del revestimiento orgánico sobre la capa de conversión, pero no evita que la capa de conversión se desprenda con una carga mecánica fuerte de la superficie de la chapa negra.

20 Por tanto, el objetivo de la presente invención consiste en la facilitación de un acero para envases libre de cromo, que sea adecuado como sustituto de chapa de acero libre de estaño (TFS o bien ECCS) y como sustituto de hojalata y tanto con respecto a la estabilidad frente a la corrosión como también con respecto a la capacidad de adherencia para revestimientos orgánicos tal como lacas o revestimientos poliméricos debe ser comparable con hojalata o
25 chapa de acero libre de estaño. En particular debe mostrarse un procedimiento con el que se mejore la adherencia de revestimientos orgánicos sobre el sustrato de acero.

Se logra este objetivo mediante un procedimiento para el tratamiento térmico de una chapa negra revestida de una capa de conversión libre de cromo para la mejora de la adherencia de un revestimiento orgánico con las características de la reivindicación 1. Las formas de realización preferentes del procedimiento pueden deducirse de las reivindicaciones dependientes, mostrando la reivindicación 7 y las reivindicaciones que se refieren a ésta aplicaciones preferentes del procedimiento de tratamiento térmico en la fabricación de una chapa negra protegida frente a la corrosión.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se somete una chapa negra revestida de una capa de conversión a un tratamiento térmico para mejorar la adherencia de la capa de conversión así como de un revestimiento orgánico que se aplica sobre la capa de conversión antes, durante o tras el tratamiento térmico, en el que la chapa negra revestida de la capa de conversión se calienta durante una duración de tratamiento térmico (t) de 0,1 segundos a 30 segundos hasta una temperatura entre 240 °C y 320 °C o preferentemente durante una duración de tratamiento
40 térmico (t) de 0,1 segundos a 5 segundos hasta una temperatura entre 280 °C y 310 °C. De manera especialmente preferente, la duración de tratamiento térmico (t) se encuentra entre 0,1 segundos y 1 segundo, calentándose la chapa negra revestida de la capa de conversión hasta una temperatura entre 290 °C y 310 °C. El calentamiento se realiza a este respecto preferentemente por medio de inducción.

45 Se ha mostrado sorprendentemente que mediante un tratamiento térmico durante poco tiempo de este tipo de la chapa negra revestida de la capa de conversión puede mejorarse esencialmente la adherencia de la capa de conversión y debido a ello también la adherencia de un revestimiento orgánico sobre la superficie de la chapa negra pasivada. El tratamiento térmico puede realizarse a este respecto también tras la aplicación de un revestimiento orgánico sobre la superficie de la chapa negra revestida de la capa de conversión, sin que el revestimiento orgánico pudiera dañarse mediante las temperaturas comparativamente altas del tratamiento térmico. Esto se debe a la duración de tratamiento (t) muy corta del tratamiento térmico, que se encuentra preferentemente por debajo de 5 segundos y de manera especialmente preferente por debajo de 1 segundo.

55 Mediante ensayos de comparación y análisis pudo determinarse que para la obtención de una buena adherencia de un revestimiento orgánico sobre la superficie de la chapa negra ha de realizarse un tratamiento térmico en un intervalo de trabajo preferente, limitándose el intervalo de trabajo preferente en un diagrama de temperatura-tiempo por un recorrido, dependiente del tiempo de tratamiento t, de una temperatura máxima $T_{\text{máx}}(t)$ y de una temperatura mínima $T_{\text{mín}}(t)$ y disminuyendo de manera constante el desarrollo temporal de la temperatura máxima $T_{\text{máx}}(t)$ y de la temperatura mínima $T_{\text{mín}}(t)$ con duración de tratamiento t creciente. En consideración aproximada
60 pueden describirse las curvas del desarrollo temporal de la temperatura máxima $T_{\text{máx}}(t)$ y de la temperatura mínima $T_{\text{mín}}(t)$ en cada caso mediante una función lineal o un polinomio de grado superior, en particular mediante una función cuadrada. La limitación de acuerdo con la invención de la duración de tratamiento térmico a duraciones de tratamiento cortas en el intervalo preferente de 0,1 a 5 segundos o de manera especialmente preferente de menos de 1 segundo permite la realización del tratamiento térmico en el procedimiento de revestimiento de bandas (*coilcoating*) en una chapa negra en forma de banda desplazada con una velocidad de banda, encontrándose las
65 velocidades de banda en procedimientos de revestimiento de bandas habituales normalmente en más de 30 m/min.

En el procedimiento de revestimiento de banda se aplica y se seca sobre la banda de chapa negra continua por ejemplo en primer lugar una solución de tratamiento acuosa y libre de cromo para la formación de la capa de conversión. Después de esto se somete la banda de chapa negra continua, revestida de la capa de conversión a un tratamiento térmico de acuerdo con la invención. El tratamiento término puede realizarse a este respecto dentro o fuera de una instalación de revestimiento, en la que se aplica sobre la chapa negra un revestimiento orgánico, realizándose el tratamiento térmico a este respecto en la banda de chapa negra continua, conduciéndose la banda de chapa negra con la velocidad de banda predeterminada a través de un horno, en particular un horno de suspensión y/o a través de un horno de inducción.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza el tratamiento térmico en el caso de la banda de chapa negra continua y de manera gradual, calentándose la chapa negra revestida de la capa de conversión en una primera etapa durante una duración de tratamiento (t) entre 10 segundos y 20 segundos en primer lugar hasta temperaturas de aproximadamente 240 °C y después en una segunda etapa durante poco tiempo durante una duración de tratamiento (t) entre 0,1 y 0,5 segundos hasta una temperatura entre 280 °C y 310 °C y preferentemente entre 290 °C y 310 °C.

Las duraciones de tratamiento que han de cumplirse de acuerdo con la invención en el tratamiento térmico pueden controlarse con una longitud predeterminada de los hornos usados (por ejemplo un horno de suspensión o bien un horno de inducción) mediante la velocidad de banda.

Mediante el tratamiento con calor de acuerdo con la invención se garantiza que la capa de conversión sobre la superficie de la chapa negra experimente una buena adherencia, que sea suficiente para impedir un desprendimiento de la capa de conversión durante la conformación de la chapa negra revestida de la capa de conversión. Para evitar durante el tratamiento con calor por un lado un sobresecado y por otro lado un secado insuficiente, se realiza el tratamiento térmico de acuerdo con la invención preferentemente en un intervalo de trabajo predeterminado en el diagrama de temperatura-tiempo (dependencia de la temperatura de tratamiento T del tiempo de tratamiento t), pudiéndose seleccionar un punto de trabajo concreto (temperatura de tratamiento seleccionada T y tiempo de tratamiento seleccionado t) dentro del intervalo de trabajo predeterminado dependiendo de la velocidad de banda de la banda de chapa negra continua así como en dependencia de la composición de la capa de conversión y del revestimiento orgánico. El intervalo de trabajo predeterminado se limita a este respecto en un diagrama de temperatura-tiempo T(t) por el desarrollo temporal de las gráficas de una temperatura máxima T_{máx} (t) y de una temperatura mínima T_{mín} (t).

En el intervalo de tratamiento durante poco tiempo preferente de acuerdo con la invención de hasta 10 segundos presenta a este respecto la dependencia de la temperatura máxima (T_{máx}) de la duración de tratamiento (t) al menos aproximadamente un desarrollo lineal. La dependencia de la temperatura máxima (T_{máx}) de la duración de tratamiento (t) puede describirse de manera conveniente y aproximada con la ecuación $T_{máx}(t) = 310 \text{ °C} - t * (\text{°C/s})$, siendo t la duración de tratamiento con $0 \leq t \leq 10 \text{ s}$. La dependencia de la temperatura mínima (T_{mín}) de la duración de tratamiento (t) presenta en el intervalo durante poco tiempo de las duraciones de tratamiento t de como máximo 10 segundos al menos aproximadamente un desarrollo lineal y puede describirse de manera conveniente y aproximada con la ecuación $T_{mín}(t) = 290 \text{ °C} - 2 t * (\text{°C/s}) * (\text{°C/s}^2)$, siendo t la duración de tratamiento en el intervalo $0 \leq t \leq 10 \text{ segundos}$. En el caso de duraciones de tratamiento t muy bajas en el intervalo por debajo de 1 segundo, que se aplican por ejemplo durante un calentamiento en un horno de inducción corto y con altas velocidades de banda en el intervalo de $> 30 \text{ m/min}$, se encuentra el intervalo de trabajo (estrecho) entre la temperatura mínima (T_{mín}) y la temperatura máxima (T_{máx}) a aprox. de 290 °C a 310 °C. En el caso de las duraciones de tratamiento más largas aumenta el intervalo de trabajo de temperatura entre la temperatura mínima (T_{mín}) y la temperatura máxima (T_{máx}) y se encuentra por ejemplo con una duración de tratamiento t de 10 segundos entre aprox. 270 °C y 300 °C y por ejemplo con una duración de tratamiento t de 60 segundos entre aprox. 200 °C y 260 °C.

El tratamiento con calor de acuerdo con la invención puede usarse en un procedimiento para la fabricación de una chapa negra protegida frente a la corrosión, aplicándose en el procedimiento de fabricación en primer lugar una capa de conversión sobre al menos una superficie de la chapa negra y sometiéndose la chapa negra revestida de la capa de conversión después a un tratamiento con calor de acuerdo con la invención. De manera conveniente, la chapa negra se encuentra a este respecto como banda y la aplicación de la capa de conversión como también el tratamiento térmico se realiza en el caso de la banda continua con una velocidad de banda predeterminada de convenientemente más de 30 m/min y preferentemente más de 100 m/min. Tras el tratamiento térmico (tratamiento con calor) se aplica un revestimiento orgánico sobre la capa de conversión, por ejemplo en forma de una laca o de un revestimiento de polímero, realizándose también el lacado o bien el revestimiento polimérico de manera conveniente en el procedimiento de revestimiento de banda (*coilcoating*) en el caso de la banda en funcionamiento con la velocidad de banda anteriormente mencionada. El tratamiento térmico de acuerdo con la invención puede realizarse a este respecto antes sin embargo también durante o tras la aplicación del revestimiento orgánico.

Cuando en el caso del revestimiento orgánico se trata de un plástico termoplástico, que se aplica en forma fundida o inicialmente fundida sobre la capa de conversión, es conveniente realizar el tratamiento térmico inmediatamente antes o también durante la aplicación del revestimiento orgánico, dado que para la fusión o fusión inicial del plástico

termoplástico es necesario de todos modos un calentamiento de la chapa negra hasta temperaturas por encima de la temperatura de fusión del plástico y, por ejemplo, en el caso de PET la temperatura de fusión se encuentra con 240 °C en el intervalo de trabajo del procedimiento de acuerdo con la invención. Es también posible realizar el tratamiento térmico en dos etapas o en múltiples etapas, por ejemplo en una primera etapa como tratamiento térmico previo y en una segunda etapa como tratamiento térmico posterior antes o bien tras la aplicación del revestimiento orgánico sobre la capa de conversión.

Básicamente puede realizarse el tratamiento térmico de la chapa negra revestida de la capa de conversión de acuerdo con la invención o bien como tratamiento previo antes de o como tratamiento posterior después de la aplicación de un revestimiento orgánico sobre la capa de conversión o también durante la aplicación del revestimiento orgánico.

El revestimiento orgánico puede formarse por ejemplo por un revestimiento con un material polimérico termoplástico, en particular PE, PP o un poliéster, preferentemente PET. El revestimiento orgánico puede aplicarse a este respecto mediante aplicación por laminación de una lámina de polímero, en particular de una lámina de PET, o mediante extrusión directa de un plástico termoplástico fundido tal como PP o PE sobre una o las dos superficies de la chapa negra.

El revestimiento orgánico puede formarse también por un lacado con una laca orgánica, en particular una laca a base de organosol y/o epoxifenol y/o poliéster (como laca blanca o laca dorada).

En el procedimiento para la fabricación de una chapa negra protegida frente a la corrosión se usa de manera conveniente como producto de partida una chapa negra no revestida en forma de banda de una chapa de acero laminada en frío, sometida a recocido y laminada posteriormente con un contenido de carbono de 20 a 1.000 ppm. La superficie de la chapa negra, tras el desengrasado y decapado se inertizó en una primera etapa de procedimiento mediante un tratamiento electroquímico (es decir se genera una superficie inerte frente a la corrosión), a continuación se lava con agua y finalmente se reviste en otra etapa con una capa de conversión estable frente a la corrosión, aplicándose sobre al menos una superficie de la chapa negra una solución de tratamiento acuosa y libre de cromo. El tratamiento electroquímico se realiza a este respecto en la primera etapa por ejemplo mediante conducción de la chapa negra a través de un electrolito alcalino con conexión de la chapa negra como ánodo.

La solución de tratamiento acuosa está libre de cromo y contiene preferentemente al menos una de las siguientes partes constituyentes:

- partes constituyentes metálicas: seleccionadas de Ti, Zr, Mn, Zn, P y combinaciones de los mismos, en particular fluoruros (complejos) de estos metales, prefiriéndose soluciones de tratamiento que contienen Ti y/o Zr;
- partes constituyentes orgánicas: seleccionadas de poliácrlato, policarboxilato y combinaciones de los mismos.

De manera especialmente preferente, la solución de tratamiento acuosa contiene titanio (Ti) y zirconio (Zr). Tras la aplicación de la solución de tratamiento acuosa se realiza un secado, calentándose la chapa negra dotada de la solución de tratamiento durante una duración de secado de por ejemplo como máximo 5 segundos hasta una temperatura de secado de como máximo 200 °C. Tras el secado se encuentra la solución de tratamiento acuosa en forma de una capa seca sobre la superficie de la chapa negra, encontrándose la capa seca de la solución de tratamiento, que forma la capa de conversión, preferentemente entre 25 y 150 mg/m² para la obtención de una pasivación suficiente de la superficie contra la corrosión en una atmósfera de oxígeno. En el caso de una solución de tratamiento que contiene titanio o zirconio, la capa seca contiene preferentemente entre 5 y 30 mg/m² de Ti o bien de Zr.

Otras propiedades, características y ventajas de los procedimientos de acuerdo con la invención resultan de los ejemplos de realización descritos a continuación con referencia a los dibujos. Los dibujos muestran:

la figura 1: representación gráfica de la calidad de la adherencia de laca de una laca sobre la superficie de una chapa negra revestida de una capa de conversión durante distintos tratamientos con calor antes del lacado dependiendo de la temperatura del tratamiento con calor;

la figura 2: representación gráfica del intervalo de trabajo óptimo del tratamiento con calor en un procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento térmico (tratamiento con calor) de una chapa negra revestida de una capa de conversión antes del lacado con una laca, en un diagrama de temperatura-tiempo (dependencia de la temperatura de tratamiento con calor (T/°C) de la duración de tratamiento (t/s));

la figura 3: representación gráfica del intervalo de trabajo óptimo del tratamiento con calor en un procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento térmico (tratamiento con calor) de una chapa negra revestida de una capa de conversión antes del revestimiento con una lámina de PET, en un diagrama de temperatura-tiempo (dependencia de la temperatura de tratamiento con calor (T en °C) de la duración de tratamiento (t en segundos));

la figura 4: representación esquemática de una instalación de revestimiento para la aplicación de una laca sobre la capa de conversión de una chapa negra revestida de la capa de conversión y para la realización de un tratamiento con calor de acuerdo con la invención en la chapa negra lacada;

5 **la figura 5:** representación esquemática de una instalación de revestimiento para la aplicación de un revestimiento de PET sobre la capa de conversión de una chapa negra revestida de la capa de conversión y para la realización de un tratamiento con calor de acuerdo con la invención en la chapa negra;

10 El producto de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención de la reivindicación 1 es una chapa negra revestida de una capa de conversión libre de cromo. Una chapa negra de este tipo se somete de acuerdo con la invención a un tratamiento térmico (tratamiento con calor) para mejorar la adherencia de un revestimiento orgánico sobre la chapa negra, en particular de un lacado o de un revestimiento polimérico. Se ha mostrado a este respecto de manera sorprendente que mediante el tratamiento con calor de acuerdo con la invención puede mejorarse esencialmente la adherencia de la capa de conversión sobre la superficie de la chapa negra (banda de acero).
15 Debido a ello se reduce el riesgo de que pueda desprenderse de la superficie la capa de conversión dotada de un revestimiento orgánico durante una conformación de la chapa negra revestida.

20 La capa de conversión puede aplicarse en un procedimiento de dos etapas como capa de conversión libre de cromo sobre una chapa negra, realizándose en primer lugar en una primera etapa un tratamiento electroquímico de la chapa negra en un electrolito y aplicándose en una segunda etapa, tras un lavado de la chapa negra tratada electroquímicamente, una solución de tratamiento libre de cromo sobre al menos una superficie de la chapa negra tratada electroquímicamente para formar una capa de conversión protectora frente a la corrosión. Tras la aplicación de la solución de tratamiento acuosa se realiza un secado para formar una capa seca de la solución de tratamiento sobre la superficie de la chapa negra, pudiéndose realizar el secado en un horno (secador de bandas) a
25 temperaturas de secado entre 50 °C y 250 °C. En el procedimiento de acuerdo con la invención ha resultado conveniente cuando la temperatura de secado se encuentra por debajo de 200 °C y la duración de secado asciende a como máximo 5 segundos.

30 Para su uso como acero para envases, por ejemplo para la fabricación de latas de conservas o de bebidas, se dotan tales chapas negras de manera regular de un revestimiento orgánico para elevar aún más la estabilidad frente a la corrosión de la chapa negra. En particular, el lado interior de una lata de conservas o de bebidas, que puede entrar en contacto con el material de relleno que contiene ácido y por tanto está especialmente en riesgo de corrosión, se protege de esta manera frente a la corrosión. Se ha mostrado ahora de manera sorprendente que la adherencia de revestimientos orgánicos sobre la superficie de la chapa negra puede mejorarse esencialmente, cuando antes de la
35 aplicación del revestimiento orgánico se somete la chapa negra a un tratamiento térmico (tratamiento con calor) en un determinado intervalo de trabajo. Dependiendo de la duración de tratamiento térmico aplicada y de la temperatura de tratamiento hasta la que se calienta la chapa negra durante el tratamiento térmico, puede conseguirse una calidad distinta de la adherencia del revestimiento orgánico sobre la superficie de la chapa negra.

40 En un ejemplo de realización preferente de la invención, para la fabricación de una chapa negra revestida de la capa de conversión se conduce una banda de acero laminada en frío, sometida a recocido y laminada posteriormente (chapa negra) con un contenido de carbono de 20 a 1.000 ppm en primer lugar a través de un electrolito alcalino con conexión de la chapa negra como ánodo para formar una superficie de acero inerte frente a la corrosión. Tras un lavado de la chapa negra con agua se aplica una solución de tratamiento acuosa sobre al menos una superficie de
45 la chapa negra en un procedimiento de no enjuagado y a continuación se seca para generar una capa seca de la solución de tratamiento sobre la superficie de la chapa negra. El secado se realiza preferentemente en la banda de chapa negra continua en un secador de bandas a temperaturas de secado de como máximo 200 °C y una duración de secado de como máximo 5 segundos.

50 La solución de tratamiento está libre de cromo y contiene preferentemente partes constituyentes metálicas, seleccionadas del grupo de Ti, Zr, Mn, Zn, P o combinaciones de los mismos, o partes constituyentes orgánicas de poliacrilatos y/o policarboxilatos. En un ejemplo de realización especialmente preferente se usa como solución de tratamiento el agente que puede obtenerse comercialmente con la marca GRANODINE® 1456, que contiene Ti y Zr. También se tienen en cuenta otros agentes para su uso como soluciones de tratamiento.
55

Una chapa negra dotada de una capa de conversión de tal manera usando GRANODINE® 1456, que presenta una capa seca de aprox. 10 mg/m² de Ti sobre un lado de la chapa negra, se lacó con otras lacas orgánicas a base de epoxifenol y poliéster con capas superiores de 5 – 10 g/m² y a continuación se sometió con distintos parámetros a un
60 tratamiento con calor (con distinta duración de tratamiento y temperatura de tratamiento) para someter a estudio la calidad de la adherencia de la laca sobre la chapa negra dependiendo de los parámetros de procedimiento del tratamiento con calor.

65 En la figura 1 está representada a modo de ejemplo la calidad de la adherencia de la laca sobre la superficie de la chapa negra revestida de la capa de conversión de GRANODINE®1456 en dos realizaciones de procedimiento distintas. En una primera realización de procedimiento se sometió la chapa negra dotada de la capa de conversión a distintas temperaturas de tratamiento T (°C) a un tratamiento de larga duración (secado de larga duración) con una

duración de tratamiento térmico de $t = 3$ min. La adherencia de la laca, obtenida a las distintas temperaturas de tratamiento de este tratamiento de larga duración, sobre la superficie de la chapa negra se registró de manera cualitativa y se representó gráficamente en el diagrama de la figura 1. Tal como puede observarse a partir de la curva obtenida debido a ello del secado de larga duración, la adherencia de laca presenta a una temperatura de tratamiento de $T \approx 150$ °C un máximo y disminuye a temperaturas por debajo e aprox. 140 °C y por encima de 140 °C.

De manera correspondiente, la misma chapa negra revestida de la capa de conversión y dotada de un lacado se sometió a distintas temperaturas de tratamiento a un secado de corta duración con $t < 10$ segundos. La adherencia de laca obtenida a este respecto se registró de nuevo de manera cualitativa y – dependiendo de la temperatura de tratamiento con calor T (°C) – se representó gráficamente en el diagrama de la figura 1. De la curva del tratamiento de corta duración con una duración de tratamiento térmico inferior a 10 segundos puede deducirse que la curva a una temperatura de tratamiento en el intervalo de 280 °C a 300 °C y en particular a aprox. 288 °C presenta un máximo comparativamente agudo. Las dos curvas de la figura 1 muestran por tanto que dependiendo de la duración de tratamiento térmico t resulta una temperatura de tratamiento T óptima para el tratamiento térmico de la chapa negra para conseguir una adherencia óptima de la laca sobre la superficie de la chapa negra.

Se estableció además de manera sorprendente que dependiendo de la duración de tratamiento t del tratamiento térmico resulta no sólo una temperatura de tratamiento T óptima, sino también que la adherencia de laca presenta los mejores valores cuando la chapa negra se somete a un tratamiento térmico (tratamiento con calor) en un intervalo de trabajo predeterminado. Se ha mostrado concretamente que temperaturas de tratamiento demasiado altas pueden conducir a un sobresecado y temperaturas de tratamiento demasiado bajas a un secado insuficiente de la capa de conversión. Tanto un sobresecado como también un secado insuficiente de la capa de conversión encierra el riesgo de que en el caso de carga mecánica de la chapa negra lacada se desprenda la capa de conversión de la superficie de chapa negra, lo que tiene como consecuencia que la laca orgánica aplicada sobre la capa de conversión se desprenda igualmente de la chapa negra.

En la figura 2 está representado el intervalo de trabajo óptimo para una buena adherencia de laca para un tratamiento térmico (tratamiento con calor) de la chapa negra de manera gráfica en un diagrama de temperatura-tiempo. El diagrama de la figura 2 muestra la temperatura de tratamiento con calor T (en °C) dependiendo de la duración de tratamiento t (en segundos), mostrándose arriba el intervalo de corta duración de 0 a 10 segundos en un recorte. Tal como resulta del diagrama de la figura 2, existe un intervalo de trabajo óptimo en el que ni se realiza un secado insuficiente ni un sobresecado de la capa de conversión sobre la superficie de la chapa negra. El intervalo de trabajo se limita a este respecto por una curva (superior) de una temperatura máxima $T_{\text{máx}}(t)$ y por una curva (inferior) de una temperatura mínima $T_{\text{mín}}(t)$. Tanto la temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ como también la temperatura mínima $T_{\text{mín}}$ depende a este respecto de la duración de tratamiento t , pasando a ser la temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ y la temperatura mínima $T_{\text{mín}}$ en cada caso más baja en caso de duración de tratamiento t más larga. Es decir con una duración de tratamiento t más larga puede seleccionarse una temperatura de tratamiento T más baja para realizar un tratamiento térmico en el intervalo de trabajo óptimo.

Preferentemente, el revestimiento de una chapa negra dotada de una capa de conversión con un revestimiento orgánico se realiza en un procedimiento de revestimiento de bandas (*coilcoating*). A este respecto se desplaza una chapa negra existente en forma de banda con una velocidad de banda de convenientemente más de 30 m/min y hasta 200 m/min y en el caso de banda continua se dota del revestimiento orgánico, por ejemplo una laca o un revestimiento polimérico. El revestimiento orgánico puede aplicarse por ejemplo mediante pulverización de una laca orgánica, en particular de una laca de organosol o de epoxi-fenol o de una mezcla de las mismas. Como alternativa a esto puede aplicarse el revestimiento orgánico también mediante aplicación por laminación de una lámina de polímero, en particular de una lámina de PET, PP o PE o mediante extrusión directa de un plástico termoplástico fundido (en particular PE o PP) sobre una o las dos superficies de la chapa negra.

Dado que la aplicación del revestimiento orgánico sobre la capa de conversión de la chapa negra se aplica preferentemente en el procedimiento de revestimiento de bandas con velocidades de banda altas de convenientemente más de 30 m/min, puede realizarse el tratamiento térmico de acuerdo con la invención de manera conveniente en la banda de chapa negra continua. El tratamiento térmico se realiza a este respecto en un horno, por ejemplo un horno de suspensión o un horno de inducción, que dispone de una longitud predeterminada (y limitada) y con ello de un trayecto de paso limitado. Por lo tanto está a disposición sólo un trayecto de tratamiento limitado (o bien una duración de tratamiento t limitada) para la realización del tratamiento térmico. Esto tiene como consecuencia que con las altas velocidades de banda del procedimiento de revestimiento de bandas pueda realizarse preferentemente sólo un tratamiento térmico de corta duración en el intervalo de segundos cuando el tratamiento térmico debe realizarse en la banda continua.

Tal como resulta de la figura 2 en el intervalo de corta duración $0 \leq t \leq 60$ segundos, se encuentran las temperaturas de tratamiento T en el intervalo óptimo a este respecto entre aprox. 180 °C y 310 °C. En el intervalo de duración de tratamiento $0 \leq t \leq 10$ segundos, las temperaturas de tratamiento del intervalo de trabajo óptimo se encuentran entre aprox. 270 °C y 310 °C, lo que resulta en particular del aumento del recorte de la figura 2.

En el intervalo de tratamiento de corta duración de $0 \leq t \leq 10$ segundos preferente para la realización del tratamiento térmico en el procedimiento de revestimiento de bandas puede describirse la curva de la temperatura máxima $T_{\text{máx}}(t)$, que limita hacia arriba el intervalo de trabajo óptimo, de manera aproximada con un polinomio de primer grado tal como sigue:

$$T_{\text{máx}}(t) = 310 \text{ °C} - t \text{ (°C/s)}.$$

La dependencia de la temperatura mínima $T_{\text{mín}}$, que limita hacia abajo los intervalos de trabajo óptimos, de la duración de tratamiento t puede describirse en el intervalo de tratamiento de corta duración con $0 \leq t \leq 10$ segundos mediante una función lineal aproximadamente tal como sigue:

$$T_{\text{mín}}(t) = 290 \text{ °C} - 2 t \text{ * (°C/s)},$$

siendo t la duración de tratamiento.

El tratamiento térmico de acuerdo con la invención puede realizarse en un procedimiento para la fabricación de una chapa negra revestida de una capa de conversión y un revestimiento orgánico tanto antes, como también durante o tras la aplicación del revestimiento orgánico sobre la capa de conversión. Además puede realizarse el tratamiento térmico también en etapas parciales o bien pasos.

Para explicar esto se describe a continuación con referencia a la figura 4 la aplicación del procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención en un procedimiento para la fabricación de una chapa negra lacada con una capa de conversión y una laca orgánica:

En la figura 4 se ha mostrado esquemáticamente una instalación de revestimiento para la aplicación de una laca sobre la capa de conversión de una chapa negra revestida de la capa de conversión y para la realización de un tratamiento con calor de acuerdo con la invención en la chapa negra lacada. A la instalación de revestimiento se alimenta una chapa negra dotada de una capa de conversión en forma de banda con una velocidad de banda v predeterminada. La velocidad de banda v se encuentra a este respecto de manera conveniente en el intervalo de 30 a 60 m/min. la banda de chapa negra 1 se conduce en primer lugar en una instalación de lacado 2, en la que se aplica una laca orgánica sobre al menos un lado de la banda de chapa negra en un procedimiento de lacado de bandas. Tras la aplicación de la laca se realiza un secado de la laca. Para ello se conduce la banda de chapa negra 1 con la velocidad de banda a través de un horno de suspensión 3, en el que la banda de chapa negra 1 se calienta durante una duración de secado de laca de aprox. 10 a 15 segundos (dependiendo de la velocidad de banda v ajustada) hasta una temperatura de secado de laca de como máximo 240 °C y en particular de aprox. 200 a 220 °C.

Tras el secado de laca se somete la banda de chapa negra lacada 1 a un tratamiento con calor de acuerdo con la invención. Para ello está previsto aguas abajo del horno de suspensión 3 un primer horno de inducción 4. Este presenta (en comparación con el horno de suspensión 3) un trayecto de paso corto. La banda de chapa negra 1 lacada se saca a través de una polea de inversión U del horno de suspensión 3 y se introduce en el primer horno de inducción 4, en el que se calienta durante poco tiempo, es decir en el intervalo de una duración de tratamiento de menos de 1 segundo y de manera conveniente de aprox. 0,5 segundos, hasta una temperatura en el intervalo de 240 °C a 280 °C.

Opcionalmente puede estar previsto en la dirección de marcha de la banda tras el primer horno de inducción 4 aún un segundo horno de inducción 5, en el que la banda de chapa negra 1 puede someterse a otro tratamiento con calor. En el segundo horno de inducción 5 puede calentarse la banda de chapa negra 1 por ejemplo durante una duración de tratamiento inferior a 1 segundo y de manera conveniente de aprox. 0,3 segundos hasta una temperatura en el intervalo de 280 °C a 310 °C.

Tras el tratamiento con calor se enfría la banda de chapa negra 1 lacada en un dispositivo de enfriamiento 6, introduciéndose ésta por ejemplo en un recipiente 6a relleno con un líquido de refrigeración (por ejemplo agua) y se conduce hacia fuera de nuevo a través de la polea de inversión U. El enfriamiento de la banda de chapa negra 1 se realiza a este respecto hasta temperatura ambiente.

El procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención puede usarse también en un procedimiento para la fabricación de una chapa negra revestida de una capa de conversión y un revestimiento polimérico.

Durante la aplicación de un revestimiento orgánico de un polímero termoplástico sobre la superficie revestida de la capa de conversión de una chapa negra es conveniente mantener una temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero para mantener fundido el material de polímero termoplástico durante la aplicación o para fundir inicialmente una lámina de polímero (por ejemplo una lámina de PET). La temperatura de fusión de PET se encuentra por ejemplo en aprox. 240 °C, por lo que por ejemplo en el caso de la aplicación por laminación de una lámina de PET sobre la superficie de chapa negra revestida de la capa de conversión se mantiene la chapa negra durante la aplicación por laminación de la lámina de PET en el procedimiento de *coilcoating* hasta temperaturas por encima de 240 °C para fundir inicialmente la lámina de PET.

En el diagrama de la figura 3, que corresponde al diagrama de la figura 2, está representada gráficamente la temperatura de fusión de PET (240 °C). En el caso de la aplicación de un revestimiento polimérico de PET se encuentra el intervalo de trabajo óptimo (representado de manera sombreada) con ello por encima de la temperatura de fusión de PET de aprox. 240 °C y por debajo de la curva del desarrollo temporal de la temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ (t), tal como es evidente a partir de la figura 3. El tratamiento térmico de la chapa negra revestida de la capa de conversión se realiza a este respecto de manera conveniente en una primera etapa ya antes de la aplicación por laminación de la lámina PET a temperaturas de $T > 240$ °C, preferentemente de $T \approx 280$ °C, y en una segunda etapa tras la aplicación por laminación de la lámina de PET a temperaturas de $T > 300$ °C, preferentemente de $T \approx 310$ °C, encontrándose el tiempo de tratamiento t en la primera etapa preferentemente en aprox. 0,3 segundos y en la segunda etapa preferentemente en aprox. 0,2 segundos.

A continuación se describe con referencia a la figura 5 un ejemplo de realización para la aplicación del procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención en un procedimiento para la fabricación de una chapa negra revestida de una capa de conversión y una lámina de PET:

La figura 5 muestra una instalación de revestimiento para la aplicación de un revestimiento de PET sobre la capa de conversión de una chapa negra revestida de la capa de conversión, en la que puede realizarse un tratamiento con calor de acuerdo con la invención en la chapa negra. El revestimiento de PET se lamina a este respecto como lámina de PET en uno o en los dos lados sobre una chapa negra que se encuentra como banda. La banda de chapa negra 1 dotada de un revestimiento de conversión se conduce para ello con una velocidad de banda v en el intervalo de 90 a 200 m/min y en particular de aprox. 150 m/min a través de un horno de suspensión 3 y se calienta previamente durante una duración de tratamiento inferior a 10 segundos hasta una temperatura en el intervalo de aprox. 200 °C a 240 °C.

Tras el calentamiento previo se somete la banda de chapa negra 1 revestida de la capa de conversión a un tratamiento con calor de acuerdo con la invención. Para ello se saca la banda de chapa negra 1 a través de una polea de inversión U del horno de suspensión 3 y se introduce en un primer horno de inducción 4 dispuesto aguas abajo del horno de suspensión 3. En el primer horno de inducción 4 se calienta la banda de chapa negra 1 durante poco tiempo, es decir (dependiendo de la velocidad de marcha de la banda ajustada) en el intervalo de una duración de tratamiento inferior a 1 segundo y preferentemente inferior a 0,5 segundos y por ejemplo de aprox. 0,3 segundos, hasta una temperatura en el intervalo de aprox. 240 °C a 280 °C. El límite inferior de temperatura de aprox. 240 °C corresponde a este respecto a la temperatura de fusión de PET.

Después de esto, la banda de chapa negra 1 calentada hasta una temperatura por encima de la temperatura de fusión de PET va hacia un laminador 7, en el que sobre uno o sobre los dos lados de la banda de chapa negra 1 se lamina una lámina de PET 8. En el ejemplo de realización mostrado comprende el laminador 7 dos rodillos 7a, 7b con una lámina de PET 8 enrollada para laminar en los dos lados la banda de chapa negra 1. La lámina de PET 8 se retira de los rodillos 7a, 7b y a través de las poleas de inversión se conducen sobre la respectiva superficie de la banda de chapa negra 1 y allí se prensa inicialmente por medio de los rodillos del laminador 7c, 7d. Debido al calentamiento de la banda de chapa negra 1 funde la lámina de PET durante la compresión inicial en la superficie de la banda de chapa negra 1 al menos parcialmente y se adhiere allí.

Tras el laminador 7 está previsto un segundo horno de inducción 5, en el que la banda de chapa negra 1 puede someterse a otro tratamiento con calor. En el segundo horno de inducción 5 se calienta la banda de chapa negra 1 durante muy poco tiempo durante una duración de tratamiento de menos de 0,5 segundos y de manera conveniente el intervalo de aprox. 0,1 a 0,3 segundos hasta una temperatura en el intervalo de 280 °C a 310 °C. Debido a la corta duración de este calentamiento que se realiza tras la laminación influye este tratamiento con calor no ventajosamente en la lámina de PET 8 laminada, aunque la banda de chapa negra 1 se calienta a este respecto hasta temperaturas por encima de la temperatura de fusión de PET.

Tras el tratamiento con calor se conduce la banda de chapa negra 1 lacada de nuevo hacia un dispositivo de enfriamiento 6 para enfriar la banda de chapa negra 1 hasta temperatura ambiente. Los dispositivos de las instalaciones de revestimiento mostrados en las figuras 4 y 5 pueden combinarse también en una única instalación de modo que la banda de chapa negra 1 puede dotarse en un lado de un lacado y en el otro lado de un revestimiento de PET. A este respecto está dispuesto el dispositivo de lacado 2 (tal como se muestra en la figura 4) antes del horno de suspensión 3 y el laminador 7 (tal como se muestra en la figura 5) aguas abajo del horno de suspensión 5 y antes del dispositivo de refrigeración y los dos hornos de inducción 4, 5 están previstos antes y tras el laminador 7 (tal como se muestra en la figura 5).

La invención permite una mejora de la adherencia de revestimientos orgánicos sobre chapas negras dotadas de una capa de conversión en el procedimiento de revestimiento de bandas (*coilcoating*), realizándose en el caso de la banda de chapa negra continua antes, durante o tras la aplicación del revestimiento orgánico un tratamiento térmico en un intervalo de trabajo predeterminado en el diagrama de temperatura-tiempo. En el caso de duraciones de tratamiento t de corta duración, que pueden preferirse con velocidades de banda altas de más de 30 m/min en el procedimiento de revestimiento de banda y se encuentran convenientemente en el intervalo de 0,1 segundos a 60 segundos y preferentemente en el intervalo de $0 \leq t \leq 10$ segundos, se encuentra el intervalo de trabajo óptimo a temperaturas de tratamiento entre 180 °C y 310 °C y con las duraciones de tratamiento de corta duración preferentes

en el intervalo de $0 \leq t \leq 10$ segundos en el intervalo de temperatura de 270 °C a 310 °C. La invención puede usarse de manera especialmente preferente en combinación con un procedimiento para la fabricación de una chapa negra dotada de una capa de conversión libre de cromo. Debido a ello puede hacerse útil la invención por las ventajas de un revestimiento de conversión libre de cromo y con ello cuidadoso con el medioambiente y no perjudicial para la salud sobre chapa negra. En combinación del procedimiento de acuerdo con la invención con el procedimiento para la fabricación de una chapa negra dotada de una capa de conversión libre de cromo pueden fabricarse chapas negras muy estables frente a la corrosión de manera respetuosa con el medioambiente y no perjudicial para la salud para su uso como acero para envases, garantizando las chapas negras así fabricadas una adherencia excelente de revestimientos orgánicos sobre la chapa negra y permitiendo con ello una conformación de las chapas negras, por ejemplo en procedimientos de embutición profunda o de embutición y estiraje simultáneo, sin que pueda desprenderse la capa de conversión o el revestimiento orgánico.

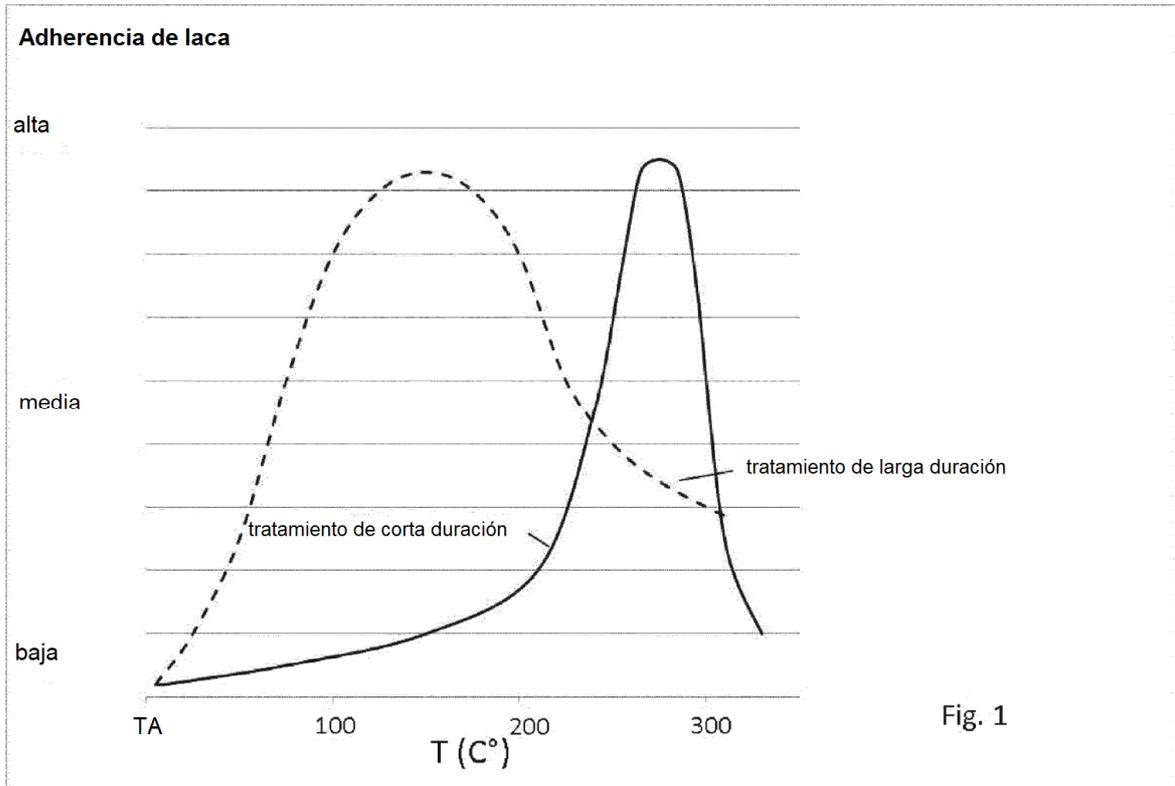
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de una chapa negra, cuya superficie está revestida de una capa de conversión libre de cromo, para la mejora de la adherencia de la capa de conversión sobre la superficie de la chapa negra, **caracterizado por que** la chapa negra revestida de la capa de conversión se somete durante una duración de tratamiento térmico (t) de 0,1 segundos a 30 segundos a un tratamiento térmico, conduciéndose la chapa negra con una velocidad de banda predeterminada a través de un horno y calentándose hasta una temperatura de entre 240 °C y 320 °C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la duración de tratamiento térmico (t) se encuentra entre 0,1 y 1 segundo y asciende preferentemente a por debajo de 0,5 segundos, calentándose la chapa negra durante esta duración de tratamiento hasta una temperatura de entre 280 °C y 320 °C y preferentemente de entre 290 °C y 310 °C.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la chapa negra se calienta en el tratamiento térmico durante la duración de tratamiento (t) predeterminada hasta una temperatura entre una temperatura mínima predeterminada (T_{mín}) y una temperatura máxima predeterminada (T_{máx}), dependiendo la temperatura mínima (T_{mín}) y la temperatura máxima (T_{máx}) en cada caso de la duración de tratamiento (t) y son inversamente proporcionales a la duración de tratamiento (t).
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la dependencia de la temperatura máxima (T_{máx}) y/o de la temperatura mínima (T_{mín}) de la duración de tratamiento (t) presenta al menos en el intervalo de $0 \leq t \leq 10$ segundos aproximadamente un desarrollo lineal.
- 25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado por que** la dependencia de la temperatura máxima (T_{máx}) de la duración de tratamiento (t) corresponde a la ecuación $T_{máx}(t) = 310 \text{ °C} - t \cdot (\text{°C/s})$, siendo t la duración de tratamiento con $0 \leq t \leq 10$ s.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que la dependencia de la temperatura mínima (T_{mín}) de la duración de tratamiento (t) en el intervalo $0 \leq t \leq 10$ segundos corresponde al menos aproximadamente a la ecuación $T_{mín}(t) = 290 \text{ °C} - a \cdot t \cdot (\text{°C/s})$, siendo t la duración de tratamiento así como $a = 2$.
7. Procedimiento para la fabricación de una chapa negra protegida frente a la corrosión con las siguientes etapas:
- 35 - aplicar una capa de conversión libre de cromo sobre al menos una superficie de la chapa negra,
- tratar térmicamente la chapa negra revestida de la capa de conversión libre de cromo con el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la aplicación de una capa de conversión libre de cromo sobre al menos una superficie de la chapa negra comprende lo siguiente:
- 45 - tratar de manera electroquímica la chapa negra mediante conducción de la chapa negra a través de un electrolito para la formación de una superficie de acero inerte frente a la oxidación,
- lavar la chapa negra,
- aplicar una solución de tratamiento acuosa y libre de cromo sobre al menos una superficie de la chapa negra para la formación de la capa de conversión.
- 50 9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, en el que la solución de tratamiento aplicada para la formación de la capa de conversión sobre la superficie de la chapa negra se seca antes del tratamiento térmico, calentándose la chapa negra dotada de la solución de tratamiento durante una duración de secado de como máximo 5 segundos hasta una temperatura de secado de como máximo 200 °C.
- 55 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** antes, durante o tras el tratamiento térmico se aplica un revestimiento orgánico en forma de una laca orgánica o un revestimiento de un material polimérico termoplástico sobre la capa de conversión.
- 60 11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** se laca la chapa negra, tras el secado de la solución de tratamiento sobre al menos una superficie, con una laca orgánica y la laca aplicada se calienta en una etapa de secado de la laca mediante calentamiento de la chapa negra lacada durante una duración de secado de la laca de como máximo 15 segundos hasta una temperatura de secado de la laca de como máximo 240 °C.
- 65 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** tras el secado de la laca, se calienta la chapa negra lacada en un horno de inducción durante una duración de tratamiento de 0,1 a 1 segundo y en particular de aprox. 0,5 segundos hasta temperaturas de 290 °C a 310 °C.
13. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el revestimiento orgánico se forma mediante

un lacado con una laca orgánica, en particular una laca de organosol, de epoxifenol, de poliéster, laca blanca o laca dorada, o un revestimiento con un material polimérico termoplástico, en particular PE, PP o un poliéster, preferentemente PET.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el revestimiento orgánico se aplica mediante aplicación por laminación de una lámina de polímero de un material polimérico termoplástico, en particular de una lámina de PET, o mediante extrusión directa de un plástico termoplástico fundido sobre una o las dos superficies de la chapa negra, calentándose la chapa negra revestida de la capa de conversión antes de la aplicación del revestimiento orgánico durante una duración de tratamiento de 0,1 a 1 segundo y en particular de aprox. 0,3
10 segundos hasta temperaturas en el intervalo de 270 °C a 290 °C y en particular hasta aprox. 280 °C.

15. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** se calienta la chapa negra revestida de la capa de conversión tras la aplicación del revestimiento orgánico durante una duración de tratamiento de 0,1 a 0,5 segundos y en particular de aprox. 0,2 segundos hasta temperaturas en el intervalo de 290 °C a 310 °C.
15



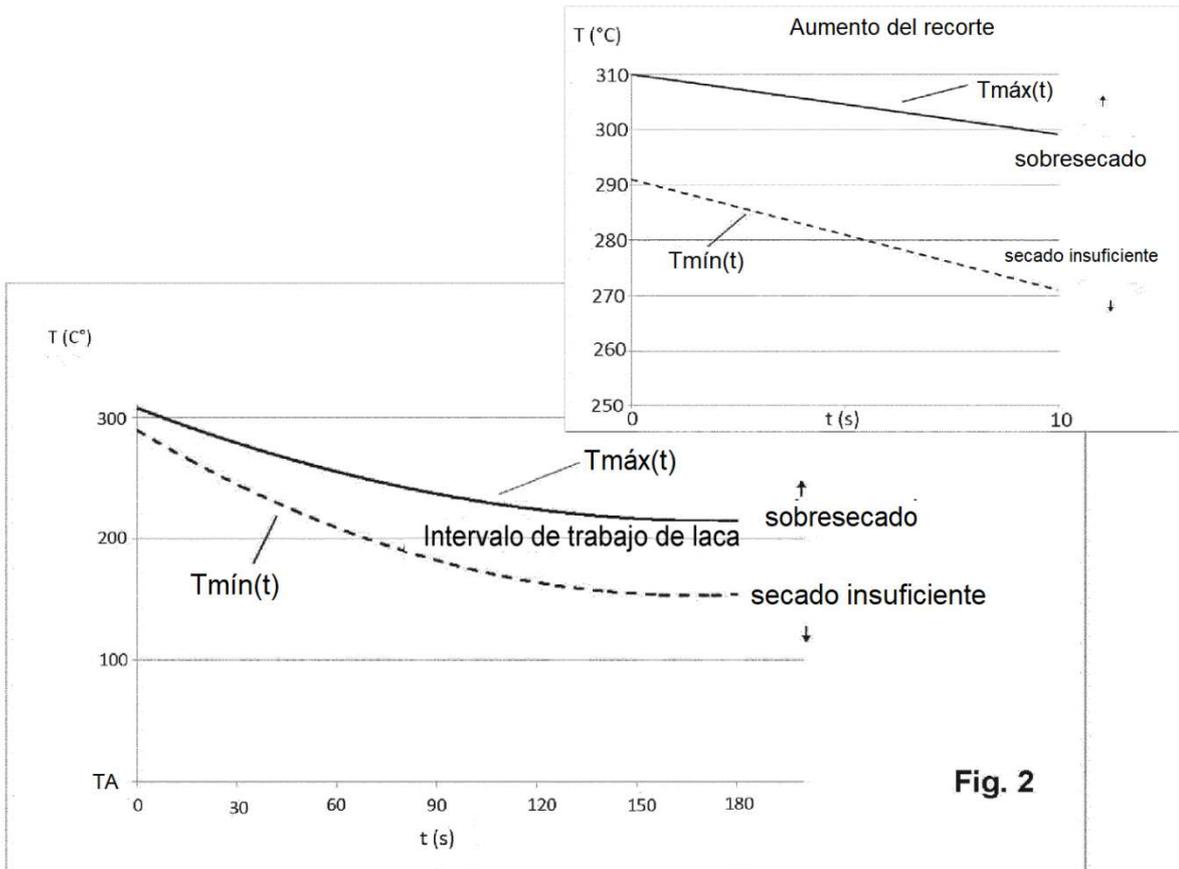
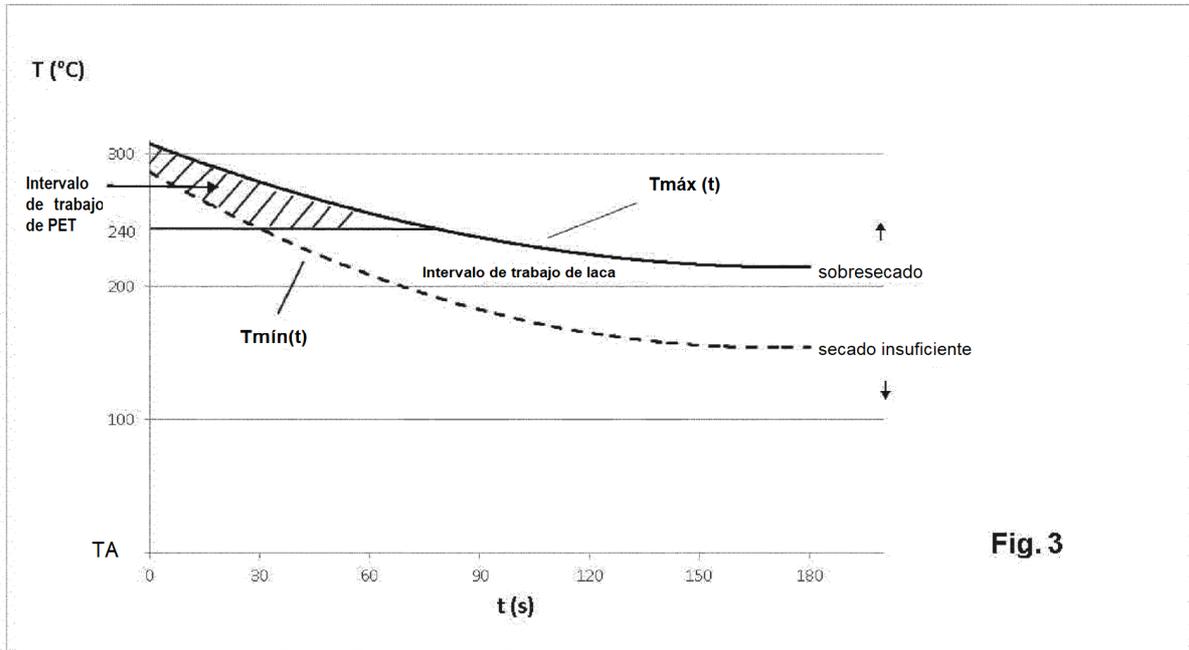


Fig. 2



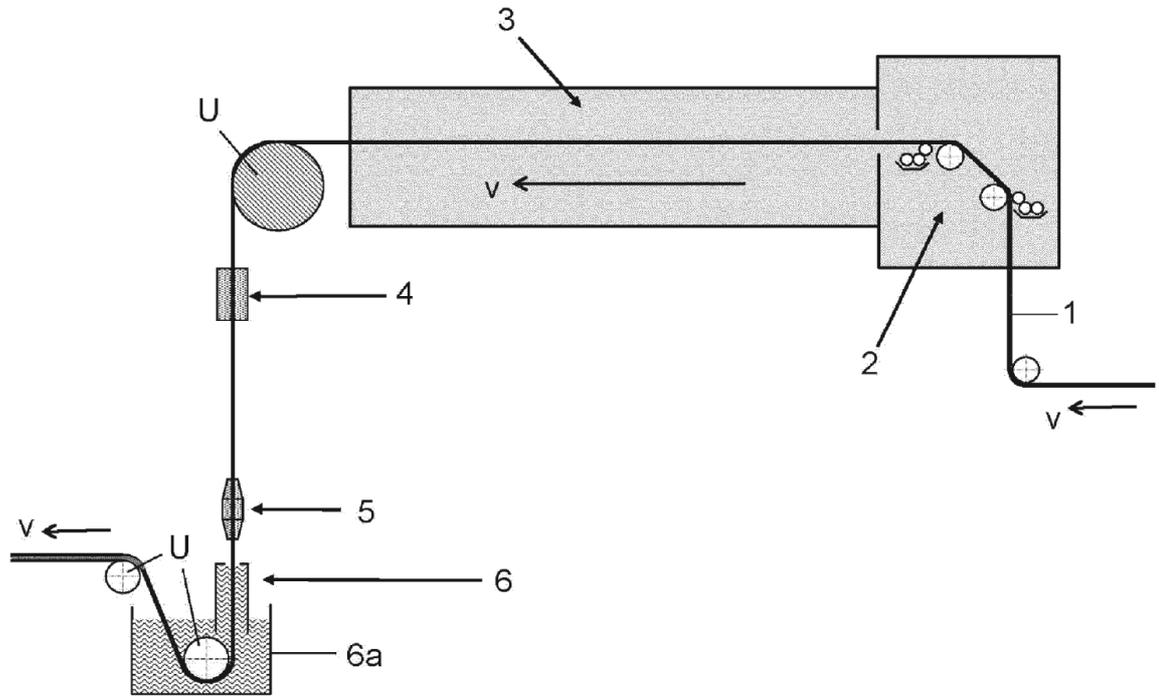


Fig. 4

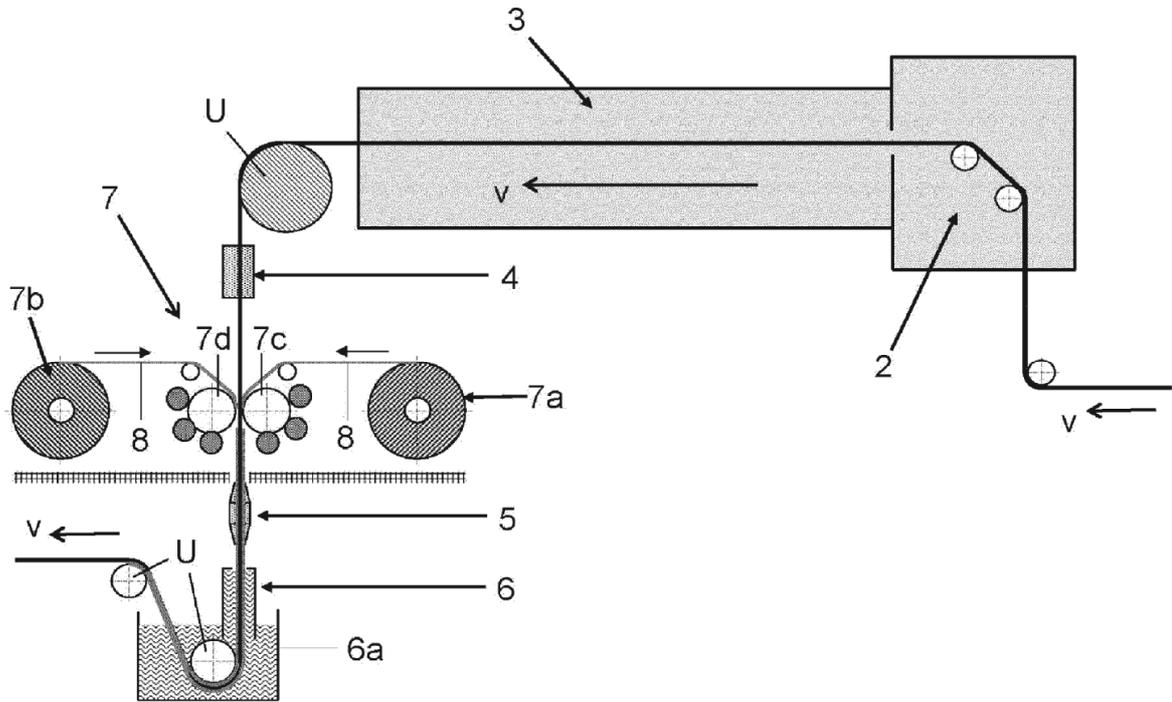


Fig. 5