

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 961**

51 Int. Cl.:

C23C 22/82	(2006.01)
C23C 22/06	(2006.01)
B32B 9/00	(2006.01)
B32B 15/08	(2006.01)
B65D 1/00	(2006.01)
C25D 9/08	(2006.01)
C25D 9/10	(2006.01)
C23C 22/10	(2006.01)
C23C 22/68	(2006.01)
C25D 5/48	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2010 PCT/JP2010/059891**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2010 WO10140711**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2010 E 10783493 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2439310**

54 Título: **Chapa de acero para uso en contenedores con comportamiento de película orgánica y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

04.06.2009 JP 2009134889

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

29.10.2019

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**TACHIKI, AKIRA;
HIRANO, SHIGERU y
YOKOYA, HIROKAZU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 961 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

Chapa de acero para uso en contenedores con comportamiento de película orgánica y método de producción de la misma

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una chapa de acero para uso en contenedores que se emplea como material para la fabricación de latas, en particular, chapa con excelente capacidad de estirado y capacidad de planchado, soldabilidad, resistencia a la corrosión, adherencia del revestimiento, humectabilidad, adherencia de la película y otro comportamiento de película orgánica y un método de producción de la misma.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los contenedores metálicos que se emplean para bebidas y alimentos se dividen aproximadamente en latas de dos piezas y latas de tres piezas.

En el proceso de producción de latas de dos piezas, tales como latas DI, la lata es estirada y planchada, luego el interior de la lata es revestido y el exterior de la lata es revestido e impreso.

- 15 En el proceso de producción de latas de tres piezas, la superficie que corresponde a la superficie interior de la lata es revestida la superficie que corresponde al exterior de la lata es impresa, luego es soldado el cuerpo de la lata.

En cada tipo de lata, un proceso de revestimiento es esencial antes y después de la fabricación de latas. Para el revestimiento, se emplea un revestimiento básicamente de disolvente o básicamente de agua, luego el revestimiento es cocido en un horno.

- 20 En el proceso de revestimiento, el disolvente residual obtenido del revestimiento es descargado como desechos industriales. Los gases de escape (principalmente gas dióxido de carbono) son liberados en el aire. En los últimos años, se han realizado esfuerzos para reducir los desechos industriales y los gases de escape con el fin de proteger el medio ambiente global.

Entre estos esfuerzos, la técnica de laminar una película para reemplazar el revestimiento ha sido objeto de atención y se ha extendido rápidamente.

- 25 En latas de dos piezas, se han ideado numerosos métodos de producción de latas que laminan películas para hacer las latas e invenciones relacionadas con estas (por ejemplo, PLT 1 a 4).

Como invenciones relacionadas con latas de tres piezas, por ejemplo, pueden mencionarse los PLT 5 a 8.

- 30 PTL 11 se refiere a una chapa de acero para un recipiente que tiene, al menos en una superficie de la chapa de acero, una capa de revestimiento de conversión química que incluye al menos dos o más tipos de películas de revestimiento seleccionadas de entre una película de revestimiento de circonio que contiene de 0,1 a 9 mg/m² de circonio en una cantidad de circonio metálico, una película de revestimiento de ácido fosfórico que contiene de 0,1 a 8 mg/m² de ácido fosfórico en una cantidad de fósforo y una película de revestimiento de resina fenólica que contiene de 0,05 a 8 mg/m² de resina fenólica en una cantidad de carbono.

- 35 PTL 12 describe una chapa de acero laminada de película específica para materiales de contenedores caracterizada por comprender una chapa de acero, una capa de estaño o una capa de aleación de hierro-estaño formada en la chapa de acero, una capa de óxido de estaño que está presente en la capa de estaño o de aleación y tiene un espesor medido por el método de eliminación electrolítica inferior o igual a 3,5 mg/cm² y una capa de imprimación sin cromo para la mejora de la adherencia que se forma en la capa de óxido y que comprende un compuesto de circonio y no contiene flúor ni nitrógeno nítrico.

- 40 PTL 13 se refiere a una chapa de acero para un recipiente que contiene: una chapa de acero chapada en la que se forma una capa de Ni de sustrato sobre la superficie de una chapa de acero y una capa de chapado de Sn aplicada a la superficie de la capa de Ni de sustrato y que incluye Sn insular obtenido mediante la aleación de una parte del chapado de Sn y una parte o la totalidad de la capa de Ni de sustrato; y una capa de revestimiento de conversión química formada en la chapa de acero chapada y que incluye al menos dos películas de revestimiento seleccionadas de entre una película de revestimiento de Zr formada por uno o dos o más tipos de compuestos de Zr y que contienen de 0,1 a 9 mg/m² de Zr en una cantidad de Zr metálico, una película de revestimiento de ácido fosfórico formada a partir de uno o dos o más tipos de compuestos de ácido fosfórico y que contiene de 0,1 a 8 mg/m² de P en una cantidad de P y una película de revestimiento de resina fenólica que contiene de 0,05 a 8 mg/m² de una resina fenólica en una cantidad de C.

- 50 En la chapa de acero empleada como material de base para la película laminada, en la mayoría de los casos, se está empleando una película de cromato obtenida por tratamiento con cromato electrolítico. Una película de cromato tiene una estructura de dos capas de una capa de Cr metálico sobre la cual se forma una capa de Cr hidratado.

5 La película laminada (si es una película con un ligante, la capa de ligante) asegura la adherencia con la chapa de acero y la humectabilidad con el revestimiento a través de la capa de Cr hidratado de la película de cromato. El mecanismo de manifestación de esta adherencia no se ha aclarado en detalle, pero se dice que es el resultado de los enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilo del Cr hidratado y los grupos carbonilo de la película laminada o grupos éster u otros grupos funcionales.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

- PLT 1: Patente Japonesa No. 1571783
- PLT 2: Patente Japonesa No. 1670957
- 10 PLT 3: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2-263523
- PLT 4: Patente Japonesa No. 1601937
- PLT 5: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 3-236954
- PLT 6: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 05-124648
- PLT 7: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 5-111979
- 15 PLT 8: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 5-147181
- PLT 9: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2006-9047
- PLT 10: Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2005-325402
- PTL 11: Publicación de solicitud de patente japonesa (A) No. 2009-001851
- PTL 12: Publicación de solicitud de patente japonesa (A) No. 2009-068108
- 20 PTL 13: Publicación de solicitud de patente japonesa (A) No. 2009-001854

Compendio de la invención

Problema técnico

Según las invenciones anteriores, se obtiene el efecto ventajoso de la protección del medio ambiente global.

25 Por otro lado, en los últimos años, en el mercado de contenedores de bebidas, la competencia por el costo y la calidad en botellas de PET, botellas de vidrio, papel y otros materiales se ha intensificado. También para chapa de acero para uso en contenedores laminados, se busca asegurar una excelente adherencia y resistencia a la corrosión, luego se busca una mejor capacidad de fabricación de latas, en particular, adherencia de película, adherencia de película elaborada, resistencia a la corrosión, etc.

30 Además, en los últimos años, debido a los límites en el uso de plomo, cadmio y otras sustancias tóxicas y las consideraciones sobre el entorno de trabajo en las plantas de producción, se ha buscado una película que no emplee cromato y no reste capacidad de fabricación de latas.

35 La presente invención se realizó en base a esta situación y tiene como objeto la provisión de chapa de acero para uso en contenedores que tenga excelente capacidad de fabricación de latas y que tenga excelente capacidad de estirado y capacidad de planchado, soldabilidad, resistencia a la corrosión, adherencia del revestimiento, humectabilidad y adherencia de la película y un método de producción de la misma.

Solución al problema

Los inventores propusieron en PLT 9 y PLT 10 el uso de una película de compuesto de Zr como una nueva película para reemplazar la película de cromato.

40 Si se emplean estas técnicas, es posible obtener una película que tenga un cierto comportamiento. Sin embargo, la humectabilidad por el revestimiento no fue suficiente.

45 Los inventores aplicaron estudios en profundidad y, como resultado, descubrieron que formando sobre la chapa de acero, por electrólisis o inmersión, una película de compuesto de Zr o una película de Zr compuesta de una película de compuesto de Zr con una película de fosfato u otra película de Zr, entonces limpiando con agua caliente, es posible mejorar notablemente la humectabilidad por el revestimiento y que, además, se forman enlaces covalentes extremadamente potentes con el revestimiento y la película laminada, se obtiene excelente capacidad de fabricación

de latas igual o mejor que la de las películas de cromato, y también se obtienen excelente capacidad de estirado y capacidad de planchado, soldabilidad, resistencia a la corrosión, adherencia del revestimiento y adherencia de la película

5 La presente invención se realizó mediante estudios basados en el descubrimiento anterior y es como se define en las reivindicaciones.

Mientras tanto, la presente descripción se puede resumir por los siguientes conceptos.

(1) Una chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario

10 que comprende una película de Zr sobre la superficie de la chapa de acero, en donde la película de Zr contiene, en cantidad de Zr metálico, de 1 a 100 mg/m² de un óxido de Zr.

(2) La chapa de acero para uso en contenedores con.

excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (1) en donde la película de Zr contiene además, en cantidad de P, de 0,1 a 50 mg/m² de un compuesto de fosfato de Zr

(3) La chapa de acero para uso en contenedores con.

15 excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (1) o (2) en donde la chapa de acero es chapa hoja de acero con tratamiento superficial que tiene, en una o ambas superficies, una capa con tratamiento superficial que contiene al menos uno de Ni: 10 a 1000 mg/m² y Sn: 100 a 15000 mg/m².

(4) La chapa de acero para uso en contenedores con

20 excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (1) o (2), en donde al revestir la chapa de acero para su uso en contenedores con una resina fenólica epoxídica, luego hornear la chapa de acero a 200 °C durante 30 minutos, a continuación cortar transversalmente la superficie de la chapa de acero a una profundidad que alcance el hierro base a intervalos de 1 mm, además tratar la chapa de acero mediante un tratamiento en retorta a 125 °C durante 30 minutos, luego secar la chapa de acero, luego unir y adherir estrechamente cinta adhesiva a los cortes transversales, luego despegar esa cinta adhesiva,

25 los pedazos de los cortes transversales de los que se despegó el revestimiento son inferiores al 1 % del total de los pedazos.

(5) La chapa de acero para uso en contenedores con

30 excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (3), en donde al revestir la chapa de acero para uso en contenedores con una resina fenólica epoxídica, luego hornear la chapa de acero a 200 °C durante 30 minutos, luego cortar transversalmente la superficie de la chapa de acero a una profundidad que alcance el hierro base a intervalos de 1 mm, además tratar la chapa de acero mediante un tratamiento en retorta a 125 °C durante 30 minutos, luego secar la chapa de acero, luego unir y adherir estrechamente cinta adhesiva a los cortes transversales, luego despegar esa cinta adhesiva,

35 los pedazos de los cortes transversales de los que se despegó el revestimiento son inferiores al 1 % del total de los pedazos.

(6) La chapa de acero para uso en contenedores con

40 excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (1) o (2), en donde después de sumergir la chapa de acero para uso en contenedores en 1 litro de agua destilada a 70 °C y agitar durante 30 minutos, una concentración de iones nitrato que están eluidos en la disolución es de 5 ppm en masa o inferior por 1 m² de película de Zr.

(7) La chapa de acero para uso en contenedores con

45 excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (3), en donde después de sumergir la chapa de acero para uso en contenedores en 1 litro de agua destilada a 70 °C y agitar durante 30 minutos, una concentración de iones nitrato que están eluidos en la disolución es de 5 ppm en masa o inferior por 1 m² de película de Zr.

(8) La chapa de acero para uso en contenedores con

excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (1) o (2) en donde una tensión de humectación superficial es 31 mN/m o más.

(9) La chapa de acero para uso en contenedores con.

excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (3) en donde la tensión de humectación superficial es 31 mN / m o más.

(10) Un método de producción de la chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (1) o (2) que comprende las etapas de:

- 5 emplear una disolución que contiene iones Zr, iones amonio e iones nitrato y, además, según sea necesario, que contiene iones fosfato para tratamiento por inmersión o electrolítico para formar una película de Zr en la chapa de acero;

aclarar; y

limpiar la película de Zr mediante agua caliente a 40 °C o más durante 0,5 segundos o más.

- 10 (11) Un método de producción de la chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en (3) que comprende las etapas de:

utilizar una disolución que contiene iones Zr, iones amonio e iones nitrato y, además, según sea necesario, que contiene iones fosfato para tratamiento por inmersión o electrolítico para formar una película de Zr en la chapa de acero;

- 15 aclarar; y

limpiar la película de Zr mediante agua caliente a 40 °C o más durante 0,5 segundos o más.

Efectos ventajosos de la invención

- 20 Según la presente invención, es posible obtener chapa de acero para uso en contenedores con excelente capacidad de estirado y capacidad de planchado, soldabilidad, resistencia a la corrosión, adherencia de revestimiento y adherencia de película. La chapa de acero para uso en contenedores según la presente invención también puede emplearse como chapa de acero para uso en contenedores laminados con excelente capacidad de fabricación de latas.

Descripción de las realizaciones

A continuación, la presente invención se explicará en detalle.

- 25 El material de chapa empleado para la chapa de acero para uso en contenedores de la presente invención no está particularmente limitado. Puede emplearse chapa de acero que se emplea por lo general como material para contenedores.

- 30 El método de producción, la calidad, etc. del material laminar no está particularmente limitado. La chapa se puede producir a través de los procedimientos habituales del procedimiento de producción de planchas de acero tales como laminado en caliente, decapado, laminado en frío, recocido y templado por laminado en frío.

La película de Zr de la presente invención se comunica a la chapa de acero o a la capa con tratamiento superficial explicada más adelante. Los métodos para comunicar la película de Zr incluyen, por ejemplo, el método de sumergir la chapa de acero en una disolución ácida en la que están disueltos iones Zr y iones fosfato, el método de emplear electrólisis catódica, etc.

- 35 El método de emplear inmersión ataca el material base para formar diversos tipos de películas, por lo que la deposición se vuelve desigual. Además, el tipo de tratamiento también se alarga, por lo que esto es desventajoso industrialmente.

Según la electrólisis catódica, se puede obtener una película uniforme mediante la limpieza de la superficie debido a la transferencia de carga forzada y la generación de hidrógeno en la interfase de la chapa de acero y por el efecto del favorecimiento de deposición debido al aumento del pH.

- 40 Además, en la disolución de tratamiento, los iones nitrato y los iones de amonio están copresentes, por lo que se hace posible el tratamiento en un corto período de tiempo de varios segundos a varias decenas de segundos. Además, es posible favorecer la deposición de una película de Zr que contiene óxidos de Zr y fosfatos de Zr con un efecto excelente de mejora de la resistencia a la corrosión y la adherencia. Por consiguiente, el método que emplea electrólisis catódica es extremadamente ventajoso industrialmente.

- 45 Por lo tanto, según la presente invención, es preferible comunicar la película de Zr por electrólisis catódica, más preferiblemente por electrólisis catódica por una disolución de tratamiento en la que están copresentes iones nitrato e iones amonio.

El papel de la película de Zr es asegurar la resistencia a la corrosión y la adherencia. Una película de Zr incluye hidratos de Zr compuestos de óxido de Zr e hidróxido de Zr y además contiene fosfatos de Zr.

Si la película de Zr aumenta, se mejora la resistencia a la corrosión y la adherencia. Si, en cantidad de Zr metálico, se convierte en 1 mg/m² o más, se aseguran una resistencia a la corrosión y una adherencia de un nivel que no plantea ningún problema en la práctica.

5 Si la cantidad de la película de Zr aumenta, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión y la adherencia también aumenta. Sin embargo, si la cantidad de película de Zr supera, en cantidad de Zr metálico, 100 mg/m², la película de Zr se vuelve demasiado gruesa, la adherencia de la propia película de Zr se deteriora y la resistencia eléctrica aumenta y la soldabilidad se deteriora.

Por lo tanto, en la presente invención, la cantidad de deposición de la película de Zr se realiza, en cantidad de Zr metálico, de 1 a 100 mg/m².

10 Además, si los fosfatos de Zr aumentan, se obtienen una mejor resistencia a la corrosión y adherencia. Para obtener este efecto, la cantidad de la película de fosfato es, en cantidad de P, 0,1 mg/m² o más.

15 Si la cantidad de la película de fosfato aumenta, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión y la adherencia también aumenta. Sin embargo, si la cantidad de la película de fosfato supera, en cantidad de P, 50 mg/m², la película de fosfato se vuelve demasiado gruesa, la adherencia de la propia película de fosfato se deteriora, y la resistencia eléctrica aumenta y la soldabilidad se deteriora.

Por lo tanto, la cantidad de deposición de la película de fosfato es, en cantidad de P, de 0,1 a 50 mg/m².

La cantidad de Zr metálico y la cantidad del P que están contenidas en la película de Zr se pueden medir, por ejemplo, mediante análisis de rayos X fluorescentes u otros métodos de análisis cuantitativo.

20 Al material laminar también se le puede dar una capa con tratamiento superficial que incluye al menos uno de Ni y Sn. El método de comunicar la capa con tratamiento superficial no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede emplearse electrodeposición, deposición al vacío, pulverización catódica u otras técnicas conocidas. Para comunicar una capa de difusión, también es posible realizar un tratamiento térmico después del chapado.

Además, incluso si se aplica chapado de aleación de Fe-Ni como la capa con tratamiento superficial que contiene Ni, la esencia de la presente invención no cambia.

25 La capa con tratamiento superficial contiene preferiblemente Ni en una cantidad, como Ni metálico, en el intervalo de 10 a 1000 mg m².

30 El Ni mejora la adherencia del revestimiento, la adherencia de la película, la resistencia a la corrosión y la soldabilidad. Para obtener estos efectos, es preferible comunicar, como Ni metálico, 10 mg/m² o más de Ni. Junto con el aumento en la cantidad de deposición de Ni, aumenta el efecto de mejora de la adherencia del revestimiento, la adherencia de la película, la resistencia a la corrosión y la soldabilidad.

Sin embargo, si la cantidad de deposición de Ni se convierte en 1000 mg/m² o más, el efecto se satura y el resultado se vuelve económicamente desventajoso.

La capa con tratamiento superficial contiene preferiblemente Sn en una cantidad, como Sn metálico, en el intervalo de 100 a 15000 mg/m².

35 El Sn mejora la trabajabilidad, la soldabilidad y la resistencia a la corrosión. Para obtener este efecto, es preferible comunicar, como Sn metálico, 100 mg/m² o más de Sn. Para obtener suficiente soldabilidad, preferiblemente se comunican 200 mg/m² o más de Sn. Para obtener suficiente trabajabilidad, preferiblemente se comunican 1000 mg/m² o más de Sn. Junto con el aumento en la cantidad de deposición de Sn, aumenta el efecto de la mejora de la trabajabilidad, la soldabilidad y la resistencia a la corrosión.

40 Sin embargo, si la cantidad de deposición de Sn llega a ser de 15000 mg/m² o más, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión se satura y el resultado se vuelve económicamente desventajoso.

Si se realiza el reflujo después del chapado de Sn, se forma una capa de aleación de Sn y la resistencia a la corrosión se puede mejorar mucho más.

45 La cantidad de Ni metálico y la cantidad de Sn metálico en la capa con tratamiento superficial pueden, por ejemplo, medirse mediante el método de rayos X fluorescentes.

En este caso, se emplean muestras de cantidades conocidas de Ni metálico para preparar una línea de calibración que muestra la relación entre los valores obtenidos como resultado de la medición y la cantidad de Ni metálico. Esta línea de calibración se emplea para identificar la cantidad de Ni metálico en términos relativos.

50 En el caso de la cantidad de Sn metálico, de la misma manera, se emplean muestras de cantidades conocidas de Sn metálico para preparar una línea de calibración que muestra la relación entre los valores obtenidos como resultado de

la medición y la cantidad de Sn metálico. Esta línea de calibración se emplea para identificar la cantidad de Sn metálico en términos relativos.

5 En la presente invención, para formar una película de Zr, se emplea preferiblemente una disolución de tratamiento que contiene nitratos de Zr, mientras que para favorecer la precipitación de la película de Zr, se emplea preferiblemente una disolución de tratamiento en la que están copresentes iones nitrato e iones amonio. En este momento, dado que los iones nitrato están contenidos en la disolución de tratamiento, a veces se introducen en la película de Zr junto con los compuestos de Zr.

10 La presente invención tiene como su objeto la provisión de chapa de acero para uso en contenedores que está libre de problemas tales como cisuras del revestimiento. Como una característica importante para juzgar que no aparecen los problemas de cisuras del revestimiento, etc., existe la tensión de humectación superficial de la película de Zr.

Si los iones nitrato permanecen en la película de Zr, ya que los iones nitrato tienen hidrofiliidad, se mide gran tensión de humectación superficial aparente. Es decir, ya no es posible medir con precisión la tensión de humectación superficial, una característica importante en la presente invención, por lo que esto no se prefiere.

15 Además, los iones nitrato en la película no tienen un efecto sobre la adherencia normal (adherencia primaria) del revestimiento o película, sino que se convierten en una causa de deterioro de la adherencia en el momento del tratamiento en retorta u otro tratamiento de esterilización a alta temperatura u otro tratamiento a alta temperatura que incluya vapor (adherencia secundaria), resistencia a la oxidación y corrosión filiforme.

20 Se cree que esto es causado por los iones nitrato que permanecen en la película que son eluidos en el vapor o la disolución corrosiva, rompiendo los enlaces con la película orgánica y favoreciendo la corrosión de la chapa de acero del material base.

25 Por lo tanto, la chapa de acero para uso en contenedores de la presente invención tiene una concentración de iones nitrato eluidos en una disolución, después de ser sumergida en 1 litro de agua destilada a 70 ° C y agitada durante 30 minutos, de 5 ppm en masa o menos por 1 m² de película de Zr. Si la concentración de iones nitrato eluidos supera las 5 ppm en masa, el deterioro de la adherencia secundaria, la resistencia a la oxidación y la corrosión filiforme comienza a resultar pronunciada. Más preferiblemente, la concentración de iones nitrato eluidos en la disolución es 3 ppm en masa o menos, más preferiblemente 1 ppm en masa o menos. Lo más preferible es ninguna elución en absoluto (0 ppm).

La concentración de iones nitrato eluidos de la película de Zr puede, por ejemplo, medirse mediante análisis cuantitativo empleando cromatografía iónica.

30 Para obtener una humectabilidad suficiente, la tensión de humectación superficial es preferiblemente de 31 mN/m o más. 35 mN/m o más es más preferible.

35 La "tensión de humectación superficial" a la que se hace referencia aquí es el valor medido por el método prescrito en la norma JIS K 6768. En esta norma, se revisten soluciones de prueba preparadas para varias tensiones superficiales y las tensiones de humectación superficial se miden en el estado humectado por medio de las soluciones de prueba. Si el estado humectado por una disolución de prueba con una alta tensión superficial es bueno, significa que la tensión de humectación superficial es alta y la humectabilidad también es excelente.

La chapa de acero o la capa con tratamiento superficial se forma con la película de Zr, luego se aclara, luego se limpia mediante agua caliente. El propósito de la limpieza mediante agua caliente es mejorar la limpieza y la humectabilidad mediante la disolución de tratamiento.

40 La mejora de la humectabilidad suprime los orificios debido a cisuras del revestimiento y contribuye a la mejora de la calidad de la chapa de acero revestida. La limpieza con agua caliente se realiza por lo general inmediatamente después de la formación de la película de Zr.

45 Los detalles del mecanismo por el cual la limpieza con agua caliente mejora la humectabilidad no están claros, pero se cree que está en juego un mecanismo como un aumento en los grupos funcionales hidrofílicos en la capa más externa de la película. Para obtener este efecto, es preferible limpiar mediante agua caliente a 40 °C o más, preferiblemente a 55 °C o más durante 0,5 segundos o más. La limpieza se realiza, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, etc. Industrialmente, es preferible la pulverización, de la cual se puede esperar un efecto de favorecimiento de la limpieza debido al movimiento fluido de la disolución, o el tratamiento compuesto por inmersión y pulverización.

50 Ejemplos

A continuación, se explicarán ejemplos de la presente invención.

Capa con tratamiento superficial en chapa de acero

Se empleó cualquiera de los siguientes métodos del (Método de tratamiento 1) al (Método de tratamiento 7) para comunicar una capa con tratamiento superficial a chapa de acero de 0,17 a 0,23 mm de grosor (en el Método de tratamiento 1, no se comunicó ninguna capa con tratamiento superficial).

- 5 (Método de tratamiento 1) Un material laminar laminado en frío, luego recocido y templado fue desengrasado y decapado para preparar la chapa de acero.
- (Método de tratamiento 2) Un material laminar laminado en frío, luego recocido y templado fue desengrasado, decapado, luego chapado con Sn empleando un baño de Ferrostan para preparar chapa de acero chapada con Sn.
- 10 (Método de tratamiento 3) Un material laminar laminado en frío, luego recocido y templado fue desengrasado, decapado, luego chapado con Ni empleando un baño de Watt para preparar chapa de acero chapada con Ni.
- (Método de tratamiento 4) Un material laminar laminado en frío fue chapado con Ni empleando un baño de Watt y fue formado con una capa de difusión de Ni en el momento del recocido para preparar chapa de acero chapada con Ni.
- 15 (Método de tratamiento 5) Un material laminar laminado en frío, luego recocido y templado, fue desengrasado, decapado, luego chapado con Sn empleando un baño de Ferrostan, luego sometido a tratamiento de reflujo para preparar chapa de acero chapada con Sn que tenía una capa de aleación de Sn.
- (Método de tratamiento 6) Un material laminar laminado en frío, luego recocido y templado fue desengrasado, decapado, luego chapado con una aleación de Fe-Ni empleando un baño de ácido sulfúrico-ácido clorhídrico, luego chapado con Sn empleando un baño de Ferrostan para preparar Chapa de acero chapada con Ni y Sn.
- 20 (Método de tratamiento 7) Un material laminar laminado en frío, luego recocido y templado fue desengrasado, decapado y luego chapado con una aleación de Sn-Ni empleando un baño de ácido sulfúrico-ácido clorhídrico para preparar chapa de acero chapada con Ni y Sn.

Formación de la película

- 25 Después del tratamiento anterior, se empleó cualquiera de los siguientes métodos del (Método de tratamiento 8) al (Método de tratamiento 11) para formar una película de Zr.
- (Método de tratamiento 8) La chapa de acero anterior se sumergió en una disolución de tratamiento en la que se disolvieron 1000 ppm de nitrato de Zr y 1500 ppm de nitrato de amonio y se electrolizó catódicamente para formar una película de Zr.
- 30 (Método de tratamiento 9) La chapa de acero anterior se sumergió en una disolución de tratamiento en la que se disolvieron 2000 ppm de nitrato de Zr, 500 ppm de ácido fosfórico y 1500 ppm de nitrato de amonio y se electrolizó catódicamente para formar una película de Zr.
- (Método de tratamiento 10) La chapa de acero anterior se sumergió en una disolución de tratamiento en la que se disolvieron 1000 ppm de nitrato de Zr y 1500 ppm de nitrato de amonio para formar una película de Zr.
- 35 (Método de tratamiento 11) La chapa de acero anterior se sumergió en una disolución de tratamiento en la que se disolvieron 2000 ppm de nitrato de Zr y 1500 ppm de nitrato de amonio para formar una película de Zr.

Tratamiento de aclarado

- Después de formar la película de Zr mediante el tratamiento anterior, la chapa se enjuagó a la temperatura y al tiempo mostrados en la Tabla 2.
- 40 En el presente ejemplo, la cantidad de Ni metálico y la cantidad de Sn metálico en la capa con tratamiento superficial se midieron mediante el método de rayos X fluorescentes y se identificaron utilizando líneas de calibración. La cantidad de Zr metálico y la cantidad de P contenidas en la película de Zr se midieron mediante análisis de rayos X fluorescentes u otro método de análisis cuantitativo.

La cantidad de elución de iones nitrato de la película convertida químicamente después del aclarado se identificó mediante el siguiente método:

- 45 La chapa de acero tratada anterior se cortó en piezas de 50 mm x 100 mm para preparar muestras. Los bordes cortados no se enmascararon y no se realizó ningún tratamiento de desengrase.
- Un matraz separable de 2 litros de volumen capaz de equiparse con un tubo de reflujo de enfriamiento con agua se cargó con aproximadamente 900 ml de agua destilada que luego se calentó hasta hervir en un calentador eléctrico. Después de confirmar la ebullición, se colocaron 10 muestras en una rejilla de muestras de vidrio y se sumergieron en el agua hirviendo.
- 50

Las muestras se enfriaron con agua y se sometieron a reflujo para que se sumergieran completamente (si fuera necesario, añadiendo agua destilada) para extraer, mientras se agitaban, los iones nitrato durante 30 minutos.

5 Luego, la disolución depositada sobre las muestras se lavó con agua destilada. Esto se añadió a la disolución extraída anterior que luego se llevó a ebullición. Diez nuevas muestras se colocaron en una nueva rejilla de muestras de vidrio y se insertaron.

Una operación de extracción similar se realizó repetidamente cinco veces para extraer iones nitrato de un total de 50 muestras (área total de 0,5 m²).

10 Una vez finalizado el trabajo de extracción, la cantidad total del agua destilada en la que se extrajeron los iones nitrato se diluyó con agua destilada hasta 1 litro para obtener una disolución de prueba. La concentración de los iones nitrato en la disolución de prueba se identificó mediante cromatografía iónica líquida y se convirtió en un valor por 1 m². Las condiciones de medición de la cromatografía iónica líquida fueron las que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Aparato	Analizador de iones personal Shimadzu PIO-1000
Tipo de columna	Shim-pack IC-A3 (S) (2,0 mm ID × 150 mmL)
Fase móvil	IC-MA3-1 (PIA Anion MA3-1)
Caudal	0,25 ml/min
Temperatura de medición	35 °C
Detector	Electroconductividad
Cantidad inyectada	20 µl
Tasa de dilución	1
Pretratamiento	Filtrado (5C)

Evaluación del comportamiento

15 Se valuó el comportamiento de los materiales de prueba tratados de la manera anterior en el contexto de los conceptos de (A) a (H) mostrados a continuación.

(A) Trabajabilidad

20 En los dos lados de la muestra de prueba, se laminaron películas de PET de 20 µm de espesor a 200 °C. La muestra se sometió a un procedimiento de fabricación de latas que consistía en estirado y planchado en etapas. La conformación se evaluó en cuatro etapas (A: extremadamente buena, B: buena, C: defectos observados, D: se rompió y no se pudo trabajar). Una trabajabilidad de B o más se consideró aprobatoria.

(B) Soldabilidad

25 Se usó una soldadora de costura de alambre para soldar un material de prueba en condiciones de una velocidad de alambre de soldadura de 80 m/min mientras se cambia la corriente. La soldabilidad se juzgó a partir de la extensión del intervalo de corriente adecuado comprendido por el valor de corriente mínimo que proporciona una resistencia de soldadura suficiente y el valor de corriente máximo donde el polvo y la salpicadura de soldadura y otros defectos de soldadura comienzan a notarse y se evaluó en 4 etapas (A: extremadamente buena, B: buena, C: pobre, D: soldadura imposible). Una soldabilidad de B o más se consideró aprobatoria.

(C) Adherencia de la película

30 En los dos lados de la muestra de prueba, se laminaron películas de PET de 20 µm de espesor a 200 °C. La muestra se estiró y se planchó para preparar un cuerpo de lata que luego se sometió a un tratamiento en retorta a 125 °C durante 30 minutos. La adherencia se evaluó desde el área despegada de la película en cuatro etapas (A: área despegada 0 %, B: área despegada 5 % o menos, C: área despegada superior al 5 % al 20 %, D: área desprendida superior al 20 %). Una adherencia de la película de B o más se consideró aprobatoria.

35

(D) Adherencia del revestimiento primario

5 El material de prueba se revistió con una resina fenólica epoxídica, se calentó a 200 °C durante 30 minutos, luego se cortó transversalmente a una profundidad que alcanzó el hierro base a intervalos de 1 mm, luego se pegó con cinta adhesiva sobre los cortes transversales. Luego, la cinta se despegó y el estado de adherencia se evaluó desde el área despegada de la película en cuatro etapas (A: área despegada 0 %, B: área despegada 5 % o menos, C: área despegada superior al 5 % al 20 %, D: área despegada superior al 20 %). Una adherencia de revestimiento primario de B o más se consideró aprobatoria.

(E) Adherencia al revestimiento secundario.

10 El material de prueba se revistió con una resina fenólica epoxídica, se calentó a 200 °C durante 30 minutos, luego se cortó transversalmente a una profundidad que alcanzó el hierro base a intervalos de 1 mm, luego se sometió a tratamiento en retorta a 125 °C durante 30 minutos, se secó, luego se pegó con cinta adhesiva sobre los cortes transversales. Luego, la cinta se despegó y el estado de adherencia se evaluó desde el área despegada de la película en cuatro etapas (A: área despegada 0 %, B: área despegada 5 % o menos, C: área despegada superior al 5 % al 20 %, D: área despegada superior al 20 %). Una adherencia de revestimiento secundario de B o más se consideró aprobatoria.

(F) Resistencia a la corrosión filiforme.

20 El material de prueba se revistió con una resina fenólica epoxídica, se horneó a 200 °C durante 30 minutos, luego se cortó transversalmente hasta una profundidad que alcanzó el hierro base. Se sumergió en una disolución de prueba compuesta de ácido cítrico al 1,5 %- solución salina al 1,5 % a 45 °C durante 72 horas, se limpió, se secó y luego se pegó con cinta adhesiva sobre los cortes transversales. Luego, la cinta se despegó y el estado de corrosión filiforme de la parte de corte transversal y el estado de corrosión de la parte de la placa se evaluaron como cuatro etapas (A: no se observó corrosión filiforme, B: se observó leve corrosión filiforme de extensión que no plantea problema práctico, C: se observó menor corrosión filiforme y leve corrosión de las partes planas, D: se observó severa corrosión filiforme y corrosión de las partes planas). Una resistencia a la corrosión filiforme de B o más se consideró aprobatoria.

25 (G) Resistencia a la oxidación en retorta

El material de prueba se trató con tratamiento en retorta a 125 °C durante 30 minutos. El estado de acontecimiento de óxido se evaluó mediante cuatro etapas (A: sin oxidación en absoluto, B: oxidación muy pequeña de extensión que no es un problema práctico, C: oxidación leve y D: oxidación en su mayor parte). Una resistencia a la oxidación en retorta de B o más se consideró aprobatoria.

30 (H) Humectabilidad

El material de prueba se revistió con una disolución de prueba de tensión de humectación disponible comercialmente y se evaluó mediante la tensión de la disolución de prueba del límite donde la disolución de prueba comenzó a ser repelida. Se evaluó por la magnitud de la tensión en tres etapas (A: 35 mN/m o más, B: 31 mN/m o más, C: 30 mN/m o más y D: menos de 30 mN/m). Una humectabilidad de B o más se consideró aprobatoria.

35 Las condiciones de tratamiento de los materiales de prueba y los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

Los ejemplos 1 a 18 de los cuales los ejemplos 1, 4, 5, 8, 12, 15 y 18 son para referencia y los ejemplos restantes son según la presente invención fueron todos excelentes en cuanto a trabajabilidad, soldabilidad, adherencia de la película, adherencia del revestimiento primario, adherencia del revestimiento secundario, corrosión filiforme, resistencia a la oxidación y humectabilidad.

5 Los ejemplos comparativos 1 a 4, cada uno de los cuales no satisfizo al menos uno de los requisitos de la presente invención, fueron deficientes en al menos parte de las características de trabajabilidad, soldabilidad, adherencia de la película, adherencia del revestimiento primario, adherencia del revestimiento secundario, corrosión filiforme, resistencia a la oxidación y humectabilidad.

10 En particular, los Ejemplos comparativos 3 y 4 tenían iones nitrato que permanecían en la película de Zr de más de 5 ppm, por lo que la humectabilidad aparente era excelente, pero se descubrió que la adherencia de la película y la adherencia del revestimiento (secundaria) no eran suficientes para el tratamiento en retorta.

Aplicabilidad industrial

15 Según la presente invención, es posible obtener chapa de acero para uso en contenedores con excelente capacidad de estirado y capacidad de planchado, soldabilidad, resistencia a la corrosión, adherencia de revestimiento y adherencia de película. Esta se puede utilizar como chapa de acero para el uso en contenedores laminados con una excelente capacidad de fabricación de latas, por lo que la contribución a la industria de metales ferrosos y la industria de fabricación de latas es sensacional y la aplicabilidad industrial es grande.

Tabla 2

No.	Capa de metal base		Método de conversión química		Método de limpieza con agua caliente		Película de conversión química			Evaluación									
	Método de tratamiento	Sn am't (mg/m ²)	Ni am't (mg/m ²)	Método de formación de película de Zr	Tiempo de tratamiento (s)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Temp. (°C)	Tiempo (s)	Deposición de Zr (mg/m ²)	Deposición de P (mg/m ²)	Elución de iones de nitrato (ppm)	Trabajabilidad	Soldabilidad	Adherencia de película	Adherencia de revestimiento		Corrosión filiforme	Resistencia a la oxidación en retorta	Humedabilidad
															Primerio	Secundario			
1	1	-	-	8	2	10	40	0.5	54	-	1.6	A	B	B	B	B	B	B	A
2	1	-	-	9	3	10	70	0.5	98	48	4.1	A	B	AaB	AaB	B	B	B	A
3	2	2800	-	11	1	-	40	0.4	2	0.3	<0.5	A	A	A	A	A	AaB	B	B
4	2	8000	12	10	3	-	37	0.5	8	-	<0.5	A	A	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
5	3	-	640	8	1	2	40	0.5	8	-	<0.5	A	A	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
6	3	-	980	9	1.5	5	50	0.4	24	28	0.6	A	A	A	A	A	A	AaB	A
7	4	-	450	11	8	-	40	0.5	15	24	<0.5	A	A	A	A	A	A	AaB	A
8	4	-	950	10	20	-	70	0.4	45	-	0.6	A	A	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
9	5	13 500	-	9	2	2	40	0.5	6	2	<0.5	A	A	A	A	A	A	AaB	A
10	5	7800	24	11	2	-	40	0.5	4	0.2	<0.5	A	A	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
11	6	1150	15	11	14	-	45	0.4	12	3	<0.5	A	A	A	A	A	A	AaB	A
12	6	750	80	8	2	4	40	0.5	24	-	0.5	A	A	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
13	7	450	290	9	2.3	3	70	1	22	11	<0.5	A	A	A	A	A	A	AaB	A
14	7	950	120	11	2	-	40	0.5	4	1	<0.5	A	A	A	A	A	A	AaB	A
15	4	-	970	10	10	-	40	0.5	24	-	<0.5	A	A	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
16	1	-	-	9	14	5	40	0.5	80	4	2.6	B	B	B	B	B	B	B	A
17	2	88	-	9	2	2	40	0.5	12	18	<0.5	B	B	B	B	B	B	B	A
18	3	0	640	9	4	8	40	0.6	28	78	<0.5	A	B	AaB	AaB	AaB	AaB	A	A
1	1	-	-	8	0.1	1	20	0.5	0.8	-	<0.5	BaC	B	D	D	D	D	D	D
2	2	540	-	9	2.2	4	35	0.4	10	-	<0.5	A	A	D	B	CaD	D	D	C
3	2	71	-	9	4	10	20	0.5	120	88	8	C	CaD	D	B	D	D	D	AaB
4	6	1050	22	10	10	1	35	0.5	54	-	6	A	A	D	B	D	D	C	AaB
5	3	-	8	11	0.2	-	40	0.1	0.5	0.07	<0.5	C	D	D	D	D	D	D	D

Los ejemplos 1, 4, 5, 8, 12, 15 y 18 son para referencia.

REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y una adherencia de revestimiento primario que comprende una película de Zr sobre la superficie de la chapa de acero,
 5 en donde la película de Zr contiene, en cantidad de Zr metálico, de 1 a 100 mg/m² de un óxido de Zr, en donde la película de Zr contiene además, en cantidad de P, de 0,1 a 50 mg/m² de un compuesto de fosfato de Zr, y
 en donde después de sumergir la chapa de acero para el uso en contenedores en 1 litro de agua destilada a 70 °C y agitar durante 30 minutos, la concentración de iones nitrato que se eluyen en la disolución es de 5 ppm en masa o menos por 1 m² de película de Zr.
- 10 2. La chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en la reivindicación 1, en donde la chapa de acero es una chapa de acero con tratamiento superficial que tiene, en una o ambas superficies, una capa con tratamiento superficial que contiene al menos uno de Ni: 10 a 1000 mg/m² y Sn: 100 a 15000 mg/m².
- 15 3. La chapa de acero para el uso en contenedores con una excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en la reivindicación 1 o 2, en donde al revestir la chapa de acero para uso en contenedores con una resina fenólica epoxídica, luego hornear la chapa de acero a 200 °C para 30 minutos, luego cortar transversalmente la superficie de la chapa de acero a una profundidad que alcance el hierro base a intervalos de 1 mm, además tratar la chapa de acero mediante tratamiento en retorta a 125 °C durante 30 minutos, luego secar la chapa de acero, luego unir y adherir estrechamente cinta adhesiva a los cortes transversales, luego despegar esa
 20 cinta adhesiva, los pedazos de los cortes transversales de los que se despegó el revestimiento son menos del 5 % del total de los pedazos.
4. La chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en la reivindicación 1 o 2, en donde una tensión de humectación superficial es 31 mN/m o más.
- 25 5. Un método de producción de la chapa de acero para uso en contenedores con excelente adherencia primaria de película y adherencia de revestimiento primario como se expone en la reivindicación 1 o 2 que comprende las etapas de:
 emplear una disolución que contiene iones Zr, iones amonio e iones nitrato y, además, que contiene iones fosfato para tratamiento por inmersión o electrolítico para formar una película de Zr en la chapa de acero;
 aclarar; y
 30 limpiar la película de Zr mediante agua caliente a 40 °C o más durante 0,5 segundos o más.