



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 077**

51 Int. Cl.:
B05D 3/14 (2006.01)
B41M 1/28 (2006.01)
H01T 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04820414 .3**
86 Fecha de presentación : **02.12.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1691934**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54 Título: **Método para el tratamiento de superficie de un sustrato metálico y producto correspondiente.**

30 Prioridad: **09.12.2003 IT TO03A0985**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73 Titular/es: **Metlac S.p.A.**
S.S. 35bis dei Giovi 53
15062 Bosco Marengo, AL, IT

72 Inventor/es: **Veltri, Francesco;**
Del Forno, Paolo y
Mirone, Gianni

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 307 077 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para el tratamiento de superficie de un sustrato metálico y producto correspondiente.

5 La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de superficie de un sustrato metálico, diseñado en particular para contenedores decorados y para el envasado de artículos alimenticios, por ejemplo una chapa cincada electrolíticamente, una chapa con recubrimiento electrolítico de cromo, laminados de aluminio, de acero con recubrimiento de zinc y para el “recubrimiento en bobinas” de dicho sustrato metálico.

10 Un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico que será especialmente adecuado para conseguir mejor rendimiento en términos de adherencia de los sistemas de pintura utilizados para la protección de los sustratos metálicos.

15 Otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un método para el tratamiento de dichos productos de pintura utilizados para modificar el comportamiento superficial.

Tal como se ha mencionado, en el sector de los contenedores decorados y de envasado metálico de artículos alimenticios, los materiales de acero utilizados para la fabricación de los contenedores para artículos alimenticios son:

- 20 - chapas con recubrimiento electrolítico de estaño; y
- chapas con recubrimiento electrolítico de cromo.

25 Junto con estos materiales, se han utilizado otros materiales auxiliares metálicos, que son indispensables para obtener los contenedores finales.

30 Las chapas con recubrimiento electrolítico de estaño (ETP) es el material utilizado de manera más amplia en la fabricación de contenedores basados en chapas metálicas para las industrias de envasado en latas y para diferentes utilidades. En términos generales, el ETP está realizado a base de un laminado de acero delgado y “suave”, es decir, con bajo contenido de carbono y de otros elementos; dicho material de acero está dotado de recubrimiento en ambas caras mediante una delgada capa de estaño.

35 El estaño de la chapa dotado de recubrimiento de estaño electrolítico es depositado sobre la base de acero por medio de un proceso electrolítico continuo; este material es producido en una amplia gama de calidades, tanto en lo que respecta a la cantidad de estaño depositado por unidad de superficie como también a lo que respecta a las características mecánicas.

40 La chapa dotada de recubrimiento de cromo electrolítico, bien sea acero con recubrimiento de cromo electrolítico (ECCS) o del tipo de acero al cromo libre de estaño (TFS-CT), es un material basado en acero que ha sido desarrollado con el objeto de reducir el consumo de estaño y que, para algunas aplicaciones del sector de los contenedores, es susceptible de sustituir la chapa dotada de recubrimiento de estaño electrolítico.

45 De acuerdo con la norma europea EN 10202, la definición oficial de este producto es la siguiente: “chapa o bobina de acero de bajo contenido en carbono dotada de recubrimiento en ambas caras por medio de depósito electrolítico de un recubrimiento que consiste en cromo en estado metálico (adherido a una base de acero) con recubrimiento formado por óxidos de cromo o hidróxidos de cromo”.

50 Los materiales auxiliares basados en acero son laminados con recubrimiento de zinc, tales como laminados de acero plano que, o bien están dotados de un recubrimiento electrolítico de zinc o de un recubrimiento por inmersión en zinc fundido.

55 Desde hace algún tiempo, en particular en la historia de la conservación de alimentos en envases metálicos, es práctica habitual recurrir al pintado de la superficie de los contenedores con la doble función de limitar los fenómenos de interacción entre las especies metálicas y los alimentos (protección interna) y presentación del envasado de contenedores pre-ensados (protección externa).

Lo mismo se puede aplicar a contenedores metálicos decorados en su exterior.

60 Como consecuencia, se utilizan recubrimientos de polímeros, en muchos casos, en ambas superficies de un sustrato metálico, de manera que en la actualidad es éste el que proporciona la resistencia estructural del envase mientras que el componente del contenedor realmente en contacto con un producto es lo que se llama “pintura”.

65 Para algunos tipos de laminados metálicos y/o junto con la progresiva reducción de sus grosores con la introducción de operaciones mecánicas más extensas y profundas, la pintura ha adoptado un papel fundamental en la determinación de su capacidad de manipulación.

La pintura de productos diseñados para una utilización específica está constituida por una solución o dispersión de una o varias resinas o polímeros en un disolvente, que puede ser una mezcla orgánica o una mezcla de agua y

ES 2 307 077 T3

disolventes orgánicos. Además se encuentran presentes otros componentes tales como catalizadores, plastificantes, extendedores, lubricantes y posibles pigmentos y aditivos orgánicos.

A continuación se relaciona los tipos de recubrimientos utilizados en la actualidad:

- capas base y agentes de anclaje;
- esmaltes blancos;
- pinturas epoxifenólicas;
- pinturas de capa superior, incoloras;
- pinturas organosol; y
- tintas de impresión.

Las tecnologías utilizadas pueden ser divididas en las siguientes:

- productos basados en disolventes; y
- productos basados en agua y productos en forma de polvo;
- productos reticulables por rayos ultravioletas (curado por UV) y con curado por haz de electrones (curado EB)

Algunos de los parámetros principales que caracterizan la aplicación del producto de pintado sobre el sustrato metálico está representados por lo siguiente:

Humectabilidad del sustrato: esta es una de las características principales que se destacan en la aplicación de un recubrimiento. Se pueden observar problemas de humectabilidad del sustrato, que están representados por “vesículas” (“cissing”), es decir, áreas que pueden ser limitadas pero que están distribuidas más o menos en la totalidad de la chapa, sobre la que la pintura no humecta la base y puede proceder, por ejemplo, de un aceitado excesivo y/o no uniforme de la chapa con recubrimiento de estaño.

Adherencia al sustrato: esta es una de las principales características de un producto de pintura aplicado y secado. Los principales factores que afectan a la adherencia de una pintura/tinta al sustrato, son los siguientes:

- características químicas de la estructura de las resinas que constituyen la película;
- características superficiales del sustrato, que pueden ser atribuidas al estado de pasivado/oxidación en el caso de laminados metálicos;
- tipo y nivel de lubricación del sustrato; y
- cantidad correcta en gramos por unidad de superficie y secado/reticulado de la película aplicada.

La adherencia al sustrato puede tener también un efecto decisivo en otras características de los recubrimientos, tales como la resistencia mecánica (los recubrimientos tienen que resistir operaciones mecánicas sin sufrir averías excesivas; por ejemplo operaciones de estirado, nervado, doblado de cantos, realización de costuras y manipulación en general); resistencia química y resistencia a tratamiento térmico (contacto con soluciones que tienen una amplia gama de valores de pH, soluciones salinas, ácidos orgánicos, etc., pasteurizaciones, esterilizaciones).

Los recubrimientos reticulables por UV (tintas y pinturas) son sistemas críticos que presentan considerables dificultades de adherencia directa al sustrato metálico.

La patente USA-3,451,871 describe el tratamiento de, como mínimo, una pieza metálica (por ejemplo, una chapa) para incrementar la adherencia de una capa de recubrimiento aplicada sobre la misma. El tratamiento es llevado a cabo por medio de un campo eléctrico alternativo con alto voltaje (entre 50,000 V y 600,000 V) y alta frecuencia (entre 25 kHz y 400 kHz). Preferentemente, los voltajes se encuentran entre 400,000 V y 600,000 V y las frecuencias entre 25 kHz y 75 kHz.

Por lo tanto, se trata de un método que presupone la utilización de un dispositivo (es decir, el electrodo) que es muy complejo de realizar dados los voltajes y frecuencias a los que es necesario trabajar y que presenta ciertamente dificultades importantes de implementación y fiabilidad cuando se utiliza en ciclos continuos y rápidos teniendo en cuenta precisamente los elevados valores operativos del voltaje y frecuencia.

ES 2 307 077 T3

La patente USA 4051044 da a conocer un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico que consiste en la aplicación de una descarga eléctrica utilizando un electrodo, teniendo dicha descarga eléctrica un voltaje preferente de 10 a 15 KV y una frecuencia aproximada de 20 kHz sobre la superficie del sustrato metálico a tratar.

La patente GB 1315540 da a conocer un método para el tratamiento de superficies metálicas para mejorar la adherencia superficial, comprendiendo el someter la superficie a una descarga de chispa eléctrica utilizando un suministro de alta frecuencia que no supera 20 kHz y un voltaje de amplitud de la chispa que no supera 10 KV desde, como mínimo, un electrodo metálico, dotado de un recubrimiento de material aislante, que tiene una elevada constancia dieléctrica y que está situado a una distancia de 0,5 a 2 mm desde la superficie a tratar.

Ambos métodos anteriormente mencionados se consiguen con voltajes demasiado bajos y también con frecuencias demasiado reducidas para obtener un tratamiento satisfactorio de la superficie.

A efectos de conseguir los objetivos indicados anteriormente y de superar los inconvenientes de las técnicas conocidas que se han citado, la presente invención propone el llevar a cabo un tratamiento superficial del sustrato metálico constituido por una descarga eléctrica de alto voltaje y frecuencia media a aplicar sobre la superficie del material a tratar de acuerdo con la reivindicación 1. El tratamiento que constituye el objeto de la invención presenta ciertas analogías con el llamado “tratamiento corona”, lo que puede dar una cierta idea en lo que respecta a la “energía” que es explotada a efectos de obtener el efecto deseado tanto en el plástico como sobre el metal.

No obstante, el tratamiento corona es considerado como tal si es aplicado sobre películas de plástico o grosores reducidos, mientras que en otras aplicaciones más exigentes, por ejemplo grosores grandes de plástico, se define como “tratamiento corona tridimensional”.

El tratamiento corona tradicional para películas de plástico es llevado a cabo utilizando un electrodo y un contra-electrodo. El electrodo consiste normalmente en una chapa metálica realizada en acero inoxidable o aluminio más o menos grueso. El contra-electrodo consiste en un cilindro rotativo realizado en aluminio dotado de un recubrimiento de silicona.

La descarga eléctrica, que puede llegar a 10,000-13,000 V y 10-15 kHz incide entre el electrodo y el cilindro. La película de material plástico tratada en el lado del electrodo desliza sobre el cilindro y como consecuencia es atravesada por la descarga, que modifica las cadenas de polímeros, provocando su rotura y “haciendo polar” un material tal como PP o PE y predisponiéndolo, por lo tanto, para una buena adherencia a las tintas, adhesivos, etc.

El tratamiento corona tridimensional para objetos funciona según el mismo principio que el “tradicional” que se ha descrito en lo anterior, con la diferencia de que los voltajes y frecuencias eléctricos son más elevados, en una gama de 12,000-15,000 V y 15-18 kHz respectivamente.

Para los metales el tratamiento que forma y el objeto de la presente invención no se puede definir como “tratamiento corona” puesto que el material no es “atravesado” por la descarga y no es “polarizado”, sino que sufre desengrase.

El tratamiento de metales según la invención puede ser definido como desengrasado.

El tratamiento según la invención es llevado a cabo, en realidad, por medio de descarga de alto voltaje y frecuencia media, dirigida sobre la chapa de la placa recubierta electrolíticamente con estaño por medio de electrodos cerámicos. Esta energía penetra en la capa profunda del material y produce el despegado del mismo de partículas de grasa o contaminantes.

Sobre las placas metálicas se utiliza la energía producida por generadores y transformadores a efectos de aplicar un principio completamente distinto al anteriormente mencionado “tratamiento corona”.

El voltaje generado es en general aproximadamente de 30,000 V (no menos de 17,000 V y no más de 49,000 V) con una frecuencia aproximada de 22 kHz (no menos de 18 kHz y no más de 24 kHz) aplicado al electrodo, que está constituido por una varilla conductora realizada en acero inoxidable o aluminio de un recubrimiento de una capa de cerámica aislante. La chispa choca directamente entre el electrodo y la placa a tratar. La placa no es atravesada por la descarga y la chispa que se inicia con el electrodo produce un trabajo de “excavación” en los contaminantes presentes en la superficie y en profundidad.

La configuración técnica que se ha descrito es la mejor posible. Existe también la posibilidad de otras variantes menos eficaces que prevén la sustitución de la cerámica por otros materiales aislantes, tales como silicona, resinas o materiales termo-curables. El electrodo podría estar fabricado en forma de rodillo giratorio o en forma de rodillo rebujado fijo.

El sustrato metálico, una vez tratado aplicando el método que se ha descrito, presenta una tensión superficial superior a Mcm^{-1} (50 dinas/cm), garantizando un excelente comportamiento en términos de adherencia de los recubrimientos de polímeros (pinturas y tintas).

ES 2 307 077 T3

Existen ciertas pinturas que se utilizan habitualmente, que ya se adhieren suficientemente bien a los sustratos metálicos sobre los que están aplicadas; como consecuencia, para esas pinturas no es indispensable utilizar el tratamiento del sustrato metálico según la invención, aunque ello es ventajoso para mejorar adicionalmente la adherencia.

5 A continuación, ciertas pinturas deben ser sometidas a recubrimiento superficial adicional; por ejemplo, por medio de litografía o impresión por chorro de tinta y, estos recubrimientos sufren los mismos inconvenientes que las pinturas tradicionales aplicadas sobre sustratos metálicos, es decir, una reducida fuerza de adherencia.

10 El tratamiento, según la presente invención, es ventajoso también en este segundo caso por el hecho de que el voltaje de aproximadamente 30,000 V con una frecuencia aproximada de 22 kHz es aplicado sobre la pintura ya aplicada y se adhiere un sustrato metálico a efectos de mejorar claramente las características de adherencia de otras películas o pinturas de la pintura que se encuentra directamente en contacto con el metal.

15 Los ejemplos siguientes están destinados simplemente a mostrar de forma ilustrativa la presente invención (tal como se deduce de pruebas de laboratorio) y no se deben comprender como limitativos en modo alguno del ámbito de protección, como queda definido en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

20 En este primer ejemplo, el tratamiento fue llevado a cabo según la invención, directamente sobre el sustrato metálico, que fue pintado a continuación.

25 Sustrato: chapa E1 con recubrimiento electrolítico de estaño; pasivado 311;

Recubrimientos sometidos a pruebas de adherencia:

30 A) Tinta con curado por UV, aplicada con utilización de un 0,4 cc Duncan Lynch y reticulada con lámpara UV (de tipo mercurio) con una dosis total de 100 mJ/cm² (mj/cm²)

B) Pintura transparente, a rayos UV, aplicada utilizando un dispositivo de recubrimiento de varilla, con un grosor de 6 µm (micras) y secada con utilización de lámpara UV (de tipo mercurio) con una dosis total de 300 mJ/cm² (mj/cm²).

35 Los resultados del experimento son claramente visibles en la adjunta figura 1.

Tensión superficial del sustrato metálico ANTES del tratamiento	Adherencia* del tratamiento	Tensión superficial del sustrato metálico DESPUÉS del tratamiento "desengrase en seco"	Adherencia* del tratamiento "desengrase en seco"
<32 dinas/cm	A)tinta UV: 0% B)pintura UV:0%	>50Mcm ⁻¹ (dinas/cm)	A)tinta UV: 100% B)pintura UV:100%
*Adherencia - comprobada con el método de incisión por damero con rotura correspondiente utilizando cinta adhesiva 3M de tipo 610; los resultados se expresan en porcentaje del producto adherido.			

60 Ejemplo 2

También en ese segundo ejemplo el tratamiento fue llevado a cabo de acuerdo con la invención directamente sobre el sustrato metálico, que a continuación fue pintado.

65 sustrato: chapa con recubrimiento de cromo electrolítico

recubrimientos comprobados en cuanto a adherencia:

ES 2 307 077 T3

A) Tinta con secado por UV, aplicada utilizando un $0,4 \text{ cm}^3$ (cc) Duncan Lynch y con secado mediante lámpara UV (del tipo mercurio) con una dosis total de 100 mJ/cm^2 (mj/cm^2)

B) Pintura transparente a rayos UV, aplicada utilizando un dispositivo de recubrimiento de varilla, con un grosor de $6 \text{ } \mu\text{m}$ (micras) y con secado mediante lámpara UV (tipo mercurio) con una dosis total de 300 mJ/cm^2 (mj/cm^2)

Tensión superficial del sustrato metálico ANTES del tratamiento	Adherencia* ANTES del tratamiento	Tensión superficial del sustrato metálico DESPUÉS del tratamiento "desengrase en seco"	Adherencia* DESPUÉS del tratamiento "desengrase en seco"
<32 dinas/cm	A)tinta UV: 0% B)pintura UV:0%	>50Mcm ⁻¹ (dinas/cm)	A)tinta UV: 100% B)pintura UV:100%
*Adherencia - comprobada con el método de incisión por damero con rotura correspondiente utilizando cinta adhesiva 3M de tipo 610; los resultados se expresan en porcentaje del producto adherido.			

Ejemplo 3

En este tercer ejemplo, por el contrario, el tratamiento fue llevado a cabo de acuerdo con la invención después de pintar el sustrato metálico a efectos de mejorar su capacidad de nuevo pintado con recubrimientos reticulables mediante UV.

El tratamiento de una pintura de base transparente de naturaleza poliéster-melamina y una capa base blanca de naturaleza acrílica-melamina, aplicada sobre un sustrato metálico a efectos de mejorar su capacidad de nuevo pintado con recubrimientos curables por UV.

sustrato: capa base transparente del tipo poliéster-melamina y capa base de color blanco de tipo acrílico-melamina, aplicadas sobre una placa con recubrimiento electrolítico de estaño.

recubrimientos comprobados en cuanto a adherencia:

A) Tinta con secado por UV, aplicada utilizando un $0,4 \text{ cm}^3$ (cc) Duncan Lynch y con secado mediante lámpara UV (del tipo mercurio) con una dosis total de 100 mJ/cm^2 (mj/cm^2)

ES 2 307 077 T3

5	Tipo de sustrato/capa base	Adherencia* ANTES del tratamiento	Tensión superficial del sustrato metálico DESPUÉS del tratamiento "desengrase en seco"	Adherencia* DESPUÉS del tratamiento "desengrase en seco"
10				
15	Capa base transparente	A)tinta UV: 0%	>50Mcm ⁻¹ (dinas/cm)	A)tinta UV: 100%
20	Capa base de color blanco	A)tinta UV: 0%	>50Mcm ⁻¹ (dinas/cm)	A)tinta UV: 100%
25	*Adherencia - comprobada con el método de incisión por damero con rotura correspondiente utilizando cinta adhesiva 3M de tipo 610; los resultados se expresan en porcentaje del producto adherido.			

Los resultados del experimento son claramente visibles en la adjunta figura 2.

Ejemplo 4

En este cuarto ejemplo se destaca la eficacia del tratamiento al llevar a cabo una serie de evaluaciones de medición de tensión superficial sobre paneles metálicos antes y después del tratamiento de desengrase en seco por medición del ángulo de contacto para evaluar la modificación en términos de humectabilidad de la superficie.

Instrumento utilizado para las pruebas: DATAPHYSIC- Sistema de Ángulo de Contacto OCA

Líquido de referencia: H₂O destilada, volumen de la bota: 7 microlitros

El instrumento llevó a cabo una serie de exploraciones en un intervalo de 20 s. Al final, procesó un valor medio del ángulo de contacto de la bota. Un valor elevado del ángulo significa baja tensión superficial del metal y por lo tanto poca humectabilidad (por el contrario, un valor bajo del ángulo significa una tensión superficial más elevada del sustrato y por lo tanto mejor humectabilidad).

Se llevó a cabo una serie de lecturas sobre la misma superficie. Los resultados fueron obtenidos como promedio de una serie de valores.

Resultados

Sustrato: sin tratar-pasivado de la chapa (311) con ensayo

SIN TRATAR

Ángulo de contacto: 70,6°-72,0° (valor medio 71,3°)

Sustrato: sin tratar-pasivado de la chapa (311) con ensayo

TRATADO con desengrase en seco

Ángulo de contacto: 26,6°-27,5° (valor medio 27,1°)

ES 2 307 077 T3

Sustrato: acero libre de estaño

SIN TRATAR

5 Ángulo de contacto: 86,0°-87,4° (valor medio 86,7°)

Sustrato: acero libre de estaño

10 TRATADO con desengrase en seco

Ángulo de contacto: 55,5°-61,0° (valor medio 58,2°)

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, que consiste en aplicar, con utilización de un electrodo, una descarga eléctrica con un voltaje comprendido entre 17,000 V y 49,000 V y una frecuencia comprendida entre 22 kHz y 24 kHz sobre la superficie del sustrato metálico que se desea tratar, pintado previamente o no.

2. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el voltaje generado es de 30,000 V.

10 3. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la frecuencia utilizada es de 22 kHz.

4. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato metálico está pintado previamente.

15 5. Método, según la reivindicación 4, en el que la pintura que recubre el sustrato metálico está dotada a su vez de un recubrimiento por medio de litografía o impresión mediante tinta.

6. Método, según las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato metálico no está pintado previamente.

20 7. Sustrato metálico, en particular para el envasado de artículos alimenticios, pintado previamente o no, tratado según el método de las reivindicaciones 1 a 6.

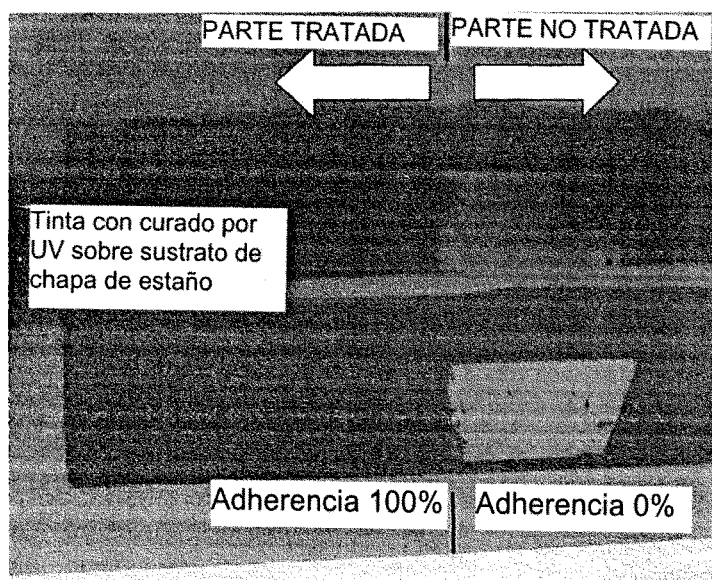


Fig. 1

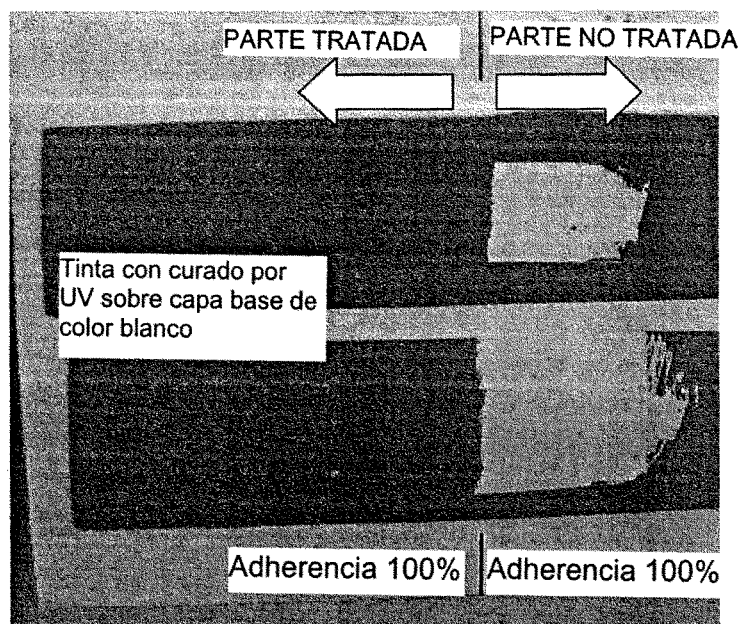


Fig. 2