

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 325**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)
C25D 9/08 (2006.01)
C25D 9/10 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014** **PCT/EP2014/060420**
87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014** **WO14202316**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014** **E 14726131 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017** **EP 3011080**

54 Título: **Método para fabricar sustratos revestidos de cromo-óxido de cromo**

30 Prioridad:

20.06.2013 EP 13003159

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2017

73 Titular/es:

TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)
Wenckebachstraat 1
1951 JZ Velsen-Noord, NL

72 Inventor/es:

WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 635 325 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 fabricar sustratos revestidos de cromo-óxido de cromo

5 La presente invención se relaciona con un método para fabricar sustratos revestidos de cromo-óxido de cromo y con los sustratos de cromo-óxido de cromo así producidos. La presente invención se relaciona además con el uso de los sustratos revestidos de cromo-óxido de cromo en aplicaciones de embalaje.

10 La electrodeposición es el proceso de depositar un revestimiento metálico sobre un sustrato mediante el paso de una corriente eléctrica a través de una solución electrolítica que contiene el metal a depositar.

15 Tradicionalmente, la electrodeposición de cromo se logró al pasar una corriente eléctrica a través de una solución electrolítica que contenía cromo hexavalente (Cr(VI)). La patente de Estados Unidos núm.US4520077 describe un método para depositar un revestimiento de cromo metálico-óxido de cromo sobre un sustrato en una sola etapa a partir de una solución de cromo Cr(VI) hexavalente.

20 Sin embargo, el uso de soluciones electrolíticas de Cr(VI) pronto tendrán que prohibirse en vista de la naturaleza tóxica y carcinogénica de los compuestos de Cr(VI). En los últimos años, la investigación se ha centrado en encontrar alternativas adecuadas a los electrolitos a base de Cr(VI). Una alternativa es proporcionar un electrolito a base de cromo trivalente ya que tales electrolitos son inherentemente menos tóxicos y ofrecen revestimientos de cromo similares a los que se depositan a partir de soluciones electrolíticas de Cr(VI).

25 A pesar del uso de electrolitos de cromo trivalente, una preocupación importante es la posible oxidación del cromo trivalente en cromo hexavalente en el ánodo. Aparte del agua, además pudiera oxidarse un poco de Cr(III) involuntariamente a Cr(VI) en el ánodo, porque los potenciales de los electrodos para la oxidación del agua a oxígeno y la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) son muy cercanos.

30 La solicitud de patente de Estados Unidos núm. US2010/0108532 describe un proceso de deposición electrolítica de cromo a partir de un baño de deposición electrolítica de cromo trivalente. De acuerdo con la solicitud de patente de Estados Unidos núm. US2010/0108532 el electrolito comprende un cromo metálico añadido como sulfato de cromo básico, sulfato de sodio, ácido bórico y ácido maleico. El electrolito comprende además iones de manganeso para reducir la formación de cantidades excesivas de cromo hexavalente. Aunque se evita la formación de cantidades excesivas de cromo hexavalente, no obstante aún se produce cromo hexavalente.

35 A diferencia de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. US2010/0108532, la patente EP0747510 describe un método para depositar óxidos de cromo a partir de una solución de cromo trivalente que está libre de tampón añadido. Debido a la ausencia de un tampón, el pH aumenta en la película del cátodo, lo que a su vez permite la formación directa de óxido de cromo en el cátodo. De acuerdo con la patente EP0747510, la formación de cromo hexavalente en el ánodo puede evitarse o reducirse mediante selección de un ánodo adecuado, por ejemplo platino, titanio platinado, níquel-cromo o carbono y mediante el empleo de un despolarizador tal como bromuro de potasio. Sin embargo, la solución electrolítica de cromo trivalente empleada en la patente EP0747510 contiene, además, cloruro de potasio, que se convierte en cloro durante el proceso de electrodeposición. El cloro gaseoso es potencialmente perjudicial para el medio ambiente y para los trabajadores y, por tanto, es indeseable.

45 De acuerdo con la patente de Estados Unidos núm. US6004448 se requieren dos electrolitos diferentes para la producción de ECCS mediante la química de Cr trivalente. El Cr metálico se deposita a partir de un primer electrolito con un tampón de ácido bórico y posteriormente se deposita óxido de Cr a partir de un segundo electrolito sin tampón de ácido bórico. De acuerdo con esta solicitud de patente en una línea continua de alta velocidad, surge el problema de que el ácido bórico del primer electrolito se introducirá aceleradamente en el segundo electrolito debido al arrastre desde el recipiente que contiene el primer electrolito al recipiente que contiene el segundo electrolito, y como resultado, la deposición del metal de Cr aumenta y la deposición de óxido de Cr disminuye o incluso termina. Este problema se resuelve mediante adición de un agente complejante al segundo electrolito que neutraliza el tampón que se ha introducido.

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para depositar un revestimiento sobre un sustrato a partir de una solución de cromo trivalente que evita la formación de cromo hexavalente.

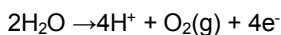
60 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para depositar un revestimiento sobre un sustrato a partir de una solución de cromo trivalente que evita la formación de cloro gaseoso.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una capa de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) sobre un sustrato de acero, en una sola etapa, a alta velocidad, a partir de un electrolito simple sin un tampón a base de la química de Cr trivalente.

El primer aspecto de la invención se relaciona con un método para fabricar un sustrato revestido de cromo metálico - óxido de cromo al depositar electrolíticamente el revestimiento de cromo metálico - óxido de cromo sobre un sustrato eléctricamente conductor a partir de una solución electrolítica que comprende un compuesto de cromo trivalente y un agente quelante, en donde la solución electrolítica está libre de iones cloruro y de un agente tamponante con ácido bórico, el sustrato eléctricamente conductor actúa como un cátodo, y un ánodo, que comprende un revestimiento catalítico de óxido de iridio o un óxido metálico mixto, se elige para reducir o eliminar la oxidación de iones de Cr(III) en iones de Cr(VI).

Los inventores encontraron que, independientemente del material de revestimiento catalítico (platino, óxido de iridio o un óxido metálico mixto), se formó cloro gaseoso tóxico en el ánodo cuando el revestimiento de cromo-óxido de cromo se depositó electrolíticamente a partir de un electrolito a base de cromo trivalente que contenía cloruro. Aunque se encontró que un despolarizador tal como bromuro suprimió fuertemente esta reacción secundaria perjudicial, la formación de cloro gaseoso no pudo evitarse completamente. Para evitar la evolución de cloro gaseoso en el ánodo, los compuestos que contienen cloruro, por ejemplo, sales potenciadoras de la conductividad, tal como cloruro de potasio, se omitieron del electrolito a base de cromo trivalente.

El agente tamponante con ácido bórico se omitió inicialmente del electrolito a base de cromo trivalente, de manera que el óxido de cromo pudiera formarse preferencialmente en el cátodo, es decir, en preferencia al cromo metálico. La ausencia del agente tamponante con ácido bórico en el electrolito tiene el efecto de que el ánodo se vuelve muy ácido:



Como resultado de la reacción anterior, se entendió que la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) se evita o al menos se suprime:



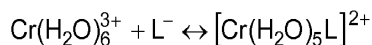
Sin embargo, cuando el electrodeposición del revestimiento de cromo-óxido de cromo se llevó a cabo en presencia del electrolito de la invención, es decir, un electrolito sin iones cloruro y sin un agente tamponante con ácido bórico, sin una sal potenciadora de la conductividad que contiene sulfato, y sin un ánodo que comprende un revestimiento catalítico de platino, se observó una cantidad significativa de cromo hexavalente en el ánodo. Sorprendentemente, se encontró que la formación de cromo hexavalente se evita cuando el revestimiento catalítico de platino se reemplazó por un revestimiento catalítico de óxido de iridio u óxido metálico mixto. Sin embargo, cuando el agente tamponante con ácido bórico se reintrodujo en el electrolito a base de cromo trivalente libre de cloruro, se formó de nuevo una cantidad significativa de cromo hexavalente en el ánodo, incluso cuando el ánodo comprendía un óxido de iridio o un revestimiento catalítico de óxido metálico mixto.

La omisión de ácido bórico del electrolito y la selección de un óxido de iridio o un ánodo revestido de óxido metálico mixto tiene la ventaja adicional de que no es necesario abastecer al electrolito con aditivos, por ejemplo, iones Mn^{2+} , para suprimir o evitar la formación de cromo hexavalente.

En una modalidad preferida, el electrolito comprende una sal potenciadora de la conductividad, preferentemente un sulfato de metal alcalino, con mayor preferencia, sulfato de potasio. Los inventores encontraron que las sales potenciadoras de la conductividad a base de sulfatos de metales alcalinos fueron reemplazos adecuados para las sales potenciadoras de la conductividad a base de cloruros en que se obtuvo aún una buena conductividad electrolítica, aunque en menor grado. Una ventaja adicional es que el uso de tales electrolitos en combinación con revestimientos de ánodo de óxido de iridio o de óxido metálico mixto evita la formación de subproductos perjudiciales tales como cromo hexavalente y cloro. Se encontró que los electrolitos que contenían sulfato de potasio como sal potenciadora de la conductividad fueron muy adecuados para aumentar la conductividad del electrolito. Las sales de cloruro libre de litio, sodio o amonio son además muy adecuadas para aumentar la conductividad del electrolito. El sulfato de sodio es particularmente preferido puesto que la solubilidad del sulfato de sodio es mucho mayor que la solubilidad del sulfato de potasio. Una concentración superior de sales aumenta la viscosidad cinemática del electrolito y permite el uso de corrientes más bajas para depositar revestimientos de cromo-óxido de cromo. Mediante la disminución de la densidad de corriente, el riesgo de reacciones secundarias no deseadas, por ejemplo, oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+} , se reduce y la vida útil del revestimiento catalítico puede extenderse.

En una modalidad preferida, el agente quelante comprende un catión de metal alcalino y un carboxilato. El beneficio de usar un catión de metal alcalino es que su presencia aumenta en gran medida la conductividad del electrolito. Los cationes de potasio son particularmente preferidos para este propósito, puesto que comparados con otros cationes de metales alcalinos, proporcionan el mayor aumento de conductividad. Se usaron agentes quelantes que comprenden aniones carboxilato que tienen, preferentemente, entre 1 y 6 átomos de carbono, para mejorar las características de revestimiento del revestimiento de cromo-óxido de cromo. Los aniones carboxilato adecuados incluyen oxalato, malato, acetato y formiato, con el formiato que es el más preferido, puesto que se obtienen muy buenas características de revestimiento. Los aniones carboxilato anteriores son agentes quelantes débiles y pueden usarse solos o en

combinación. Estos agentes quelantes débiles desestabilizan el complejo hexa con agua muy estable, donde L⁻ representa el ligando del agente quelante:



Cuando el electrolito comprende sulfato de sodio, se prefiere usar formiato de sodio, por ejemplo en lugar de formiato de potasio, ya que esto simplifica la composición electrolítica.

En una modalidad preferida la solución electrolítica está libre de un agente tamponante. Se ha encontrado que la ausencia de un agente tamponante en el electrolito permite al óxido de cromo depositarse en preferencia al cromo metálico. Además, la omisión de un agente tamponante con ácido bórico del electrolito significa que se impide la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) o al menos se suprime cuando el electrolito comprende un sulfato de metal alcalino como sal potenciadora de la conductividad. Al omitir el tampón del electrolito, el pH de la superficie en el cátodo aumenta entre 6,5 y 11,5, de manera que el óxido de cromo se depositará adicionalmente al cromo metálico.

Los presentes inventores descubrieron, además, que para la producción de ECCS por medio de la química de Cr trivalente sólo se requiere un electrolito simple sin tampón. Aun cuando este electrolito simple no contiene un tampón, se encontró por los presentes inventores que sorprendentemente además se deposita Cr metálico a partir de este electrolito debido a la reducción parcial del óxido de Cr en Cr metálico. Este descubrimiento simplifica enormemente la producción global de ECCS, ya que no se requiere un electrolito con un tampón para depositar Cr metálico, como se supone erróneamente en la patente de Estados Unidos núm.US6004488, sino sólo un electrolito simple sin tampón, que resuelve, además, el problema de la contaminación de este electrolito con un tampón.

En una modalidad preferida, el compuesto de cromo trivalente comprende sulfato básico de cromo (III). El sulfato básico de cromo es muy adecuado como alternativa a los compuestos de cromo que contienen cloruro, tal como el cloruro de cromo (III). Mediante el uso de sulfato básico de cromo en el electrolito en lugar de un compuesto de cromo que contiene cloruro, se evita el riesgo de producir cloro gaseoso en el ánodo. Otras sales de cromo trivalente preferidas comprenden formiato de cromo (III), oxalato de cromo (III), acetato de cromo (III), oxalato de potasio de cromo (III) y nitrato de cromo (III). Las sales anteriores, que incluyen sulfato básico de cromo (III), pueden proporcionarse solas o en combinación.

En una modalidad preferida, el óxido metálico mixto comprende óxidos de iridio y de tantalio. Típicamente, el ánodo está provisto de un revestimiento electrocatalítico a base de platino. Sin embargo, los inventores encontraron que el cromo hexavalente se produjo cuando este tipo de ánodo se puso en contacto con un electrolito a base de cromo trivalente libre de cloruro. Se encontró que los revestimientos electrocatalíticos que comprendían una mezcla de óxido de iridio y óxido de tantalio no provocaron que se formara cromo hexavalente en el ánodo cuando el ánodo se sumergió en el electrolito a base de cromo trivalente libre de cloruro.

En una modalidad preferida, la solución electrolítica está libre de un despolarizador, preferentemente, bromuro de potasio. De acuerdo con la patente EP0747510, la presencia de un despolarizador tal como bromuro en un electrolito a base de cromo trivalente suprime la oxidación de Cr(III) a Cr(VI). Sin embargo, los inventores encontraron que a pesar de la ausencia de un despolarizador en el electrolito, no se formó cromo hexavalente en el ánodo (revestido de platino) cuando el electrolito era un electrolito a base de cromo trivalente con cloruro. En su lugar, se encontró que el despolarizador suprime la formación de cloro. Los inventores encontraron, además, que cuando el electrolito a base de cromo trivalente de la invención comprendía un despolarizador y una sal potenciadora de la conductividad a base de sulfato, se formó una cantidad significativa de cromo hexavalente en el ánodo revestido de platino. Además, se encontró que se formó bromo gaseoso cuando el despolarizador comprendía bromuro de potasio. El bromo gaseoso es potencialmente perjudicial para el medio ambiente y para los trabajadores y, por lo tanto, es indeseable. Los inventores descubrieron que para evitar la formación de cromo hexavalente, no es necesario proporcionar un despolarizador, por ejemplo, bromuro de potasio, cuando la electrodeposición se lleva a cabo en presencia de un electrolito a base de cromo trivalente que comprende una sal potenciadora de la conductividad a base de sulfato y un ánodo revestido de óxido metálico mixto. Además, el cromo hexavalente no se forma en ánodos revestidos con óxido de iridio cuando el despolarizador está ausente del electrolito a base de cromo trivalente.

En una modalidad preferida, el pH de la solución electrolítica se ajusta entre pH 2,6 y pH 3,4, preferentemente entre pH 2,8 y pH 3,0. Se encontró que el pH del electrolito influye en la composición, el aspecto superficial, por ejemplo, el color y la morfología superficial del revestimiento de cromo-óxido de cromo. Con respecto al efecto del pH sobre la composición del revestimiento de cromo-óxido de cromo, se encontró que la cantidad de cromo metálico depositado en el cátodo podría aumentarse mediante suministro de un electrolito a base de cromo trivalente que tiene un pH entre pH 2,6 y 3,0. Por otra parte, si el pH del electrolito se ajusta a un pH por encima de 3,0, el óxido de cromo se deposita en preferencia al cromo metálico.

Se entiende además que el pH superficial tiene un efecto sobre el aspecto superficial del revestimiento depositado. A este respecto, se observó que el aspecto superficial del revestimiento de cromo-óxido de cromo cambió de gris a un

color parduzco a medida que aumentaba el pH del electrolito. Esto se ha atribuido a la composición del revestimiento de cromo-óxido de cromo que contiene más cromo metálico (gris) a pH bajo y más óxido de cromo (pardo) a pH más alto. Con respecto al aspecto superficial, se prefiere proporcionar un electrolito que tenga un pH entre 2,6 y 3,0 para obtener un revestimiento de cromo-óxido de cromo que sea predominantemente de color gris.

El pH del electrolito además tiene un impacto directo sobre la morfología superficial del revestimiento de cromo-óxido de cromo. A este respecto, el uso de un electrolito que tiene un pH por encima de 3,0 resultó en un revestimiento de cromo-óxido de cromo que tenía una estructura relativamente abierta y gruesa. En contraste, cuando el pH estaba entre 2,6 y 3,0, preferentemente, entre 2,8 y 3,0, el revestimiento de cromo-óxido de cromo obtenido se caracterizó por una estructura de revestimiento más compacta que exhibía una porosidad reducida con respecto a los revestimientos depositados a un pH por encima de 3,0. Desde una perspectiva de morfología superficial, se prefiere proporcionar un electrolito que tenga un pH entre 2,8 y 3,0, ya que puede obtenerse una mejora mayor en las propiedades de pasivación del revestimiento en vista de la reducida porosidad de tales revestimientos.

Se ha encontrado además, que el pH del electrolito influye en la velocidad a la que se deposita el revestimiento de cromo-óxido de cromo sobre el sustrato. Esto se puede entenderse al considerar el mecanismo de deposición de óxido de cromo. La deposición de óxido de cromo en el cátodo se produce a un pH entre 6,5 y 11,5 y se dirige por la reducción de $H^+(H_3O^+)$ a $H_2(g)$. Con este mecanismo en mente, el uso de un electrolito que tiene un pH ácido aumentará el tiempo de electrólisis que se requiere para depositar el revestimiento de cromo-óxido de cromo, puesto que debe reducirse más H^+ para aumentar el pH superficial a un valor entre 6,5 y 11,5 tal que el óxido de cromo se depositará. Dado que un aumento en el tiempo de electrólisis resultará en un proceso de fabricación más costoso, se prefiere proporcionar un electrolito con un pH de al menos 3,4. Sin embargo, en vista de los efectos mencionados anteriormente con respecto a la composición, aspecto y morfología del revestimiento de cromo-óxido de cromo depositado, se prefiere un pH del electrolito de al menos 2,8.

Se encontró que la temperatura de la solución electrolítica influye, además, en la reacción de deposición y en el aspecto superficial del revestimiento de cromo-óxido de cromo. Se encontró que una solución electrolítica que tiene una temperatura entre 30 °C y 70 °C es muy adecuada para depositar un revestimiento de cromo-óxido de cromo con un buen aspecto superficial. Preferentemente, la temperatura de la solución electrolítica está entre 40 °C y 60 °C, ya que esto conduce a una reacción de deposición más eficiente. Dentro de este intervalo de temperaturas, la solución electrolítica exhibe buena conductividad, lo que significa que se requiere menos energía para depositar el revestimiento de cromo-óxido de cromo.

En una modalidad preferida, el sustrato eléctricamente conductor se proporciona al depositar electrolíticamente un revestimiento de estaño en uno o ambos lados de un sustrato de acero, y someter el acero revestido con estaño a un tratamiento de recocido por difusión para formar una aleación de hierro-estaño sobre el acero.

Preferentemente, el sustrato de acero comprende un acero de reducción simple de recocido de recristalización o un acero de reducción doble que se sometió a un tratamiento de recocido de recristalización entre un primer tratamiento de laminación y un segundo tratamiento de laminación. El revestimiento de estaño puede proporcionarse sobre uno o ambos lados del sustrato de acero en una etapa de electrodeposición de estaño, en donde el peso del revestimiento de estaño es como máximo 1000 mg/m²y, preferentemente, entre al menos 100 y/o como máximo 600 mg/m² de la superficie del sustrato. Mediante recocido por difusión del sustrato estañado a una temperatura de al menos 513 °C en una atmósfera reductora, la capa de estaño se convierte en una aleación de hierro-estaño que contiene al menos 80 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 en % de hierro y 50 en % de estaño). Este sustrato después puede enfriarse rápidamente en un medio de enfriamiento inerte, no oxidante, mientras se mantiene el sustrato revestido en una atmósfera de gas inerte o reductor antes del enfriamiento, para obtener un óxido superficial estable, robusto. La capa de aleación FeSn proporciona protección contra la corrosión al sustrato de acero subyacente. Esto se consigue en parte mediante blindaje del sustrato, ya que la capa de aleación FeSn es muy densa y tiene una porosidad muy baja. Además, la propia aleación FeSn es muy resistente a la corrosión por naturaleza.

En una modalidad preferida, el sustrato eléctricamente conductor comprende chapa negra u hojalata. Se encontró que el método de la invención es muy adecuado para depositar el revestimiento de cromo-óxido de cromo sobre una chapa negra (también conocida como acero sin revestir) y hojalata, que son comúnmente usados en la industria de embalajes.

En una modalidad preferida, se proporciona un revestimiento orgánico sobre uno o ambos lados del sustrato revestido de cromo metálico - óxido de cromo. Se encontró que los revestimientos orgánicos podrían aplicarse fácilmente sobre el revestimiento de cromo-óxido de cromo, que por sí mismo actúa como capa de pasivación para proteger el sustrato eléctricamente conductor. En el caso de hojalata o de un sustrato de acero provisto de una capa de FeSn, se proporciona el revestimiento de cromo-óxido de cromo para pasivar la superficie de estaño con el fin de evitar o al menos reducir el crecimiento de óxidos de estaño, que con el tiempo pueden causar que un revestimiento orgánico aplicado se divida en láminas del sustrato. El revestimiento de cromo-óxido de cromo exhibió, además, buena adhesión al sustrato eléctricamente conductor y al revestimiento orgánico aplicados posteriormente. El revestimiento orgánico puede proporcionarse como una laca o como un revestimiento polimérico termoplástico. Preferentemente, el revestimiento polimérico termoplástico es un sistema de revestimiento polimérico que comprende una o más capas de

resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, pero además puede incluir resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas fluorocarbonadas, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados. Para aclaración:

- El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico. Ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, etc. Pueden usarse más de dos tipos de ácido dicarboxílico o de glicol.
- Las poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- Las resinas acrílicas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico o acrilamida.
- Las resinas de poliamida incluyen, por ejemplo, los denominados Nylon 6, Nylon 66, Nylon 46, Nylon 610 y Nylon 11.
- El cloruro de polivinilo incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo con etileno o acetato de vinilo.
- Las resinas de fluorocarbono incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno monoclorado trifluorado, resina de etilenpropileno hexafluorado, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.
- Los polímeros funcionalizados, por ejemplo por injerto de anhídrido maleico, incluyen, por ejemplo, polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificados y acetatos de etilenvinilo modificados.

Pueden usarse mezclas de dos o más resinas. Además, la resina puede mezclarse con antioxidante, estabilizador térmico, absorbente de UV, plastificante, pigmento, agente de nucleación, agente antiestático, agente de liberación, agente antibloqueo, etc. El uso de tales sistemas de revestimiento polimérico termoplástico ha demostrado proporcionar un excelente rendimiento en la fabricación de latas y el uso de las latas, tal como la vida útil.

El segundo aspecto de la invención se relaciona con un sustrato revestido de cromo metálico - óxido de cromo producido de acuerdo con el primer aspecto de la invención. Las ventajas de una o más modalidades descritas en asociación con el primer aspecto de la invención, se aplican similarmente al segundo aspecto de la invención.

El carburo de cromo estaba presente en el revestimiento de cromo-óxido de cromo en la capa de cromo metálico adyacente al cátodo (no se encontró en la capa de óxido de cromo). Se entiende que el anión del agente quelante, por ejemplo formiato, puede ser la fuente del carburo. Se cree que la presencia de carburo de cromo en el metal de cromo promueve el crecimiento en la dirección ascendente con respecto al sustrato.

El carbono orgánico se encontró predominantemente en la capa de óxido de cromo, pero además se encontró en la capa de cromo metálico, más específicamente, entre los granos de cromo metálico en la capa de cromo metálico. El carburo de cromo puede encontrarse en estos límites de grano.

Se encontró, además, sulfato de cromo en el revestimiento de cromo-óxido de cromo. Más específicamente, el sulfato estaba presente en la capa de óxido de cromo, lo que indica que el azufre se incorpora (se une a) la capa de óxido de cromo durante su formación.

El tercer aspecto de la presente invención se relaciona con el uso de los sustratos revestidos de cromo-óxido de cromo en aplicaciones de embalaje.

La invención será ahora aclarada por medio de algunos ejemplos. Estos ejemplos están destinados a permitir que los expertos en la técnica practiquen la invención y no limiten en modo alguno el alcance de la invención como se define por las reivindicaciones.

Se limpió una muestra de acero para embalaje (que consiste en un grado y un temple de acero de bajo contenido de carbono comúnmente usados) en un limpiador alcalino comercial (Chela Clean KC-25 suministrado por Foster Chemicals), se enjuagó en agua desionizada, se decapó en ácido sulfúrico al 5 % a 25 °C durante 10 s, y se enjuagó de nuevo. La muestra se enchapó con un revestimiento de estaño (600 mg/m²) a partir de un baño de MSA (ácido sulfónico metano) que se usa comúnmente para la producción de hojalata en una línea de deposición electrolítica continua. Se aplicó una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 1 s.

Para formar una aleación de hierro-estaño sobre el acero, la muestra de acero estañado se recoció en una atmósfera de gas reductor, mediante el uso de HNX que contenía 5 % de H₂(g). La muestra se calentó entonces desde la temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 100 °C/s. Inmediatamente después de que la muestra había alcanzado su temperatura máxima de 600 °C, la muestra se enfrió en 1 s a una temperatura de 80 °C por medio de enfriamiento rápido con agua. La capa de aleación de hierro-estaño que se formó contenía más de 90 % de la fase de aleación de FeSn.

La muestra de acero con la capa de aleación de FeSn se proporcionó en una celda de deposición electrolítica rectangular con ranuras a lo largo de las paredes laterales para sostener la muestra y los ánodos. El revestimiento de cromo-óxido de cromo se depositó a partir de un electrolito que contenía 120 g/l de sulfato básico de cromo, 80 g/l de sulfato de potasio y 51 g/l de formiato de potasio. Esta solución electrolítica estaba libre de cloruros, de un agente tamponante, por ejemplo ácido bórico, y de un despolarizador tal como bromuro de potasio. El pH de este electrolito era aproximadamente 3,85. La temperatura de la solución electrolítica era 50 °C.

Para determinar el efecto del pH sobre el tiempo de electrólisis, la densidad de corriente y el color al depositar revestimientos de cromo-óxido de cromo, el pH del electrolito se ajustó gradualmente de pH 3,85 a 3,4, 3,2, 3,0, 2,8 y 2,6, (98 % en peso). A cada pH se determinó el tiempo de electrólisis para depositar un peso total de revestimiento Cr de ~ 60 mg/m², según se determinó por análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) con el uso de un espectrómetro SPECTRO XEPOS XRF con un detector por deriva de Si.

Similarmente, se determinó la densidad de corriente a un tiempo de electrólisis fijo de 1 s. En cada uno de estos experimentos se determinó el color del revestimiento de cromo-óxido de cromo con el uso de un espectrofotómetro Minolta CM-2002 de acuerdo con el conocido sistema CIELab. El sistema CIELab usa tres valores de color L*, a* y b* para describir los colores, que se calculan a partir de los llamados valores tricromáticos X, Y y Z. L* representa la claridad del color (L* = 0 produce negro y L* = 100 indica blanco difuso). El valor a* representa el eje cromático verde-rojo en el espacio de color CIELab. El valor b* representa el eje cromático azul-amarillo. Los resultados de los experimentos de deposición y las mediciones de color se muestran en la Tabla 1.

Los resultados mostraron que se requiere tanto un tiempo de electrólisis más largo como mayor densidad de corriente para depositar la misma cantidad de cromo cuando el electrolito se vuelve más ácido. Puede observarse, además, a partir de las mediciones de color que a medida que aumenta el pH, el color del depósito de cromo-óxido de cromo cambia de color gris puro a color parduzco. De los experimentos anteriores parece que mediante el uso de un electrolito que tiene un pH de aproximadamente 3,0, se obtiene el mejor compromiso entre la velocidad de deposición y el aspecto. En aplicaciones donde el aspecto del revestimiento es menos importante, se deduce que el pH del electrolito puede aumentarse a un pH más básico para reducir el tiempo de electrólisis o la densidad de corriente. Al hacerlo, se obtendrá un proceso de fabricación más rentable.

Se realizaron, además, experimentos para investigar el efecto del pH sobre la morfología superficial con el uso de un Zeiss-Ultra 55 FEG-SEM (Microscopio Electrónico de Barrido con Cañón de Emisión de Campo). Para una resolución de imagen óptima en la superficie exterior de las muestras, se usó un voltaje de aceleración baja de 1 kV, en combinación con una corta distancia de trabajo y una abertura pequeña.

Se observó un cambio en la morfología superficial de la capa de cromo-óxido de cromo al ajustar el pH del electrolito. A este respecto, se obtuvo una estructura de revestimiento relativamente abierta y gruesa cuando el pH del electrolito se ajustó por encima de 3,0. Por el contrario, cuando el pH del electrolito se ajustó entre 2,6 y 3,0, se obtuvo un revestimiento no poroso relativamente compacto que exhibe buenas propiedades de pasivación.

Tabla 1

pH	Densidad de corriente	Tiempo de electrólisis	Cr (XRF)	Resultados de las mediciones de color		
	[A/dm ²]	[s]	[mg/m ²]	L*	a*	b*
2.60	15.0	1.45	63.0	71.8	0.1	-0.1
2.80	15.0	1.15	64.0	69.2	0.3	1.3
3.00	15.0	1.00	62.5	69.2	0.3	1.6
3.20	15.0	0.95	62.3	68.9	0.3	1.9
3.40	15.0	0.90	64.7	63.9	0.7	5.1
2.60	17.9	1.00	65.4	73.0	0.0	-0.3
2.80	16.0	1.00	59.4	70.6	0.2	0.7
3.00	15.0	1.00	62.5	69.2	0.3	1.6
3.20	14.5	1.00	61.4	66.7	0.5	3.7
3.40	14.0	1.00	65.8	63.7	0.7	5.5

Para la obtención de información química de estas muestras, se realizó análisis de dispersión de energía por rayos X (EDX) con un voltaje de aceleración estándar de 15 kV, distancia de trabajo y abertura estándar. Estos ajustes resultaron en un tiempo muerto entre 0 - 35 %. Para todas las muestras se recogió un espectro EDX promedio en un área de 1000 μm x 750 μm durante 50 s.

Los espectros de EDX obtenidos mostraron que la cantidad de oxígeno en el revestimiento de cromo-óxido de cromo aumentó con el aumento del pH, lo que indica que el óxido de cromo se deposita, preferencialmente, sobre el cromo metálico cuando el electrolito se vuelve menos ácido. Los espectros de EDX revelaron, además, la presencia de sulfato de cromo en el revestimiento de cromo-óxido de cromo.

Se usó, además, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para caracterizar las muestras (Tabla 2). Los espectros de XPS y los perfiles de profundidad se registraron en un Kratos Axis Ultra con el uso de Mg K_α Rayos X de 1253,6 eV. El tamaño del punto medido era de 700 μm x 300 μm . Los perfiles de profundidad se registraron con el uso de iones Ar⁺ de 4 keV lo que crea un cráter de pulverización de 3 mm x 3 mm. La velocidad de pulverización catódica se calibró con el uso de un estándar BCR de 30 nm Ta₂O₅ en Ta y fue de 2,15 nm/min. Se espera que la tasa de pulverización catódica para las especies de Cr sea similar a Ta₂O₅.

De acuerdo con el análisis SEM/EDX, la cantidad de óxido de cromo que se deposita aumenta significativamente cuando el pH del electrolito está por encima de pH 3,0. Las mediciones XPS mostraron, además, que a pH más alto, el aumento en la cantidad de óxido de cromo depositado es mayor cuando se usa una densidad de corriente constante en comparación a cuando se varía la densidad de corriente y se mantiene constante el tiempo de electrólisis. Estas mismas tendencias se observaron al analizar el contenido de sulfato en el revestimiento depositado y que el sulfato estaba presente en toda la capa de óxido de cromo, lo que indica que el sulfato se une al óxido de cromo y no sólo se dispersa en este. Esto se confirmó cuando las muestras se enjuagaron posteriormente en agua desionizada y no se observó ninguna reducción significativa en el contenido de sulfato. Se encontró, además, que el óxido de cromo se forma durante la deposición y no posteriormente cuando las muestras se exponen a la atmósfera, es decir, mediante la oxidación del cromo metálico por el aire.

Se pudo ver, además, que tanto el cromo metálico como el de carburo de cromo se depositaron juntos y que el contenido de cromo metálico se redujo a medida que el pH se hizo menos ácido, particularmente a un pH por encima de 3,0. Además, el carburo de cromo se encontró predominantemente en la capa de cromo metálico adyacente a la aleación de hierro-estaño. Cuando se omitió el agente quelante del electrolito, no se observó carburo de cromo en la capa de cromo, lo que indica que el agente quelante, en este caso el formiato de potasio, es la fuente del carburo. Se encontró carbono orgánico, es decir carbono no en forma de carburo, en la capa de óxido de cromo.

La porosidad de los revestimientos se midió, además, mediante integración del porcentaje atómico (determinado por XPS) de Sn + Fe/Cr sobre los 3,2 nm más exteriores del revestimiento. Cada revestimiento, con la excepción de los valores atípicos a pH 2,6, mostró una porosidad inferior al 3,0 %.

Tabla 2

pH	Densidad de	Tiempo de electrólisis	Cr metálico	CrO _x	CrC _x	Cr total	Cr-XRF
	[A/dm ²]	[s]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[mg/m ²]
2.6	15.0	1.45	19.2	12.8	16.4	48.3	63.0
2.8	15.0	1.15	23.6	17.2	22.3	63.1	64.0
3.0	15.0	1.00	25.1	16.1	18.8	60.0	62.5
3.2	15.0	0.95	19.7	25.3	20.1	65.1	62.3
3.4	15.0	0.90	13.3	52.5	17.3	83.0	64.7
2.6	17.9	1.00	27.4	15.0	21.8	64.2	65.4
2.8	16.0	1.00	24.9	17.1	21.2	63.2	59.4
3.0	15.0	1.00	25.1	16.1	18.8	60.0	62.5
3.2	14.5	1.00	20.5	24.6	20.6	65.7	61.4
3.4	14.0	1.00	17.0	30.9	16.2	64.2	65.8

Tabla 2 (continuación)

pH	Densidad	Tiempo de electrólisis	Cr ₂ (SO ₄) ₃	C orgánico	Revestimiento
	[A/dm ²]	[s]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[%]
2.6	15.0	1.45	0.19	1.05	8.6
2.8	15.0	1.15	0.26	1.48	1.7
3.0	15.0	1.00	0.26	1.45	2.9
3.2	15.0	0.95	0.35	1.03	1.6
3.4	15.0	0.90	0.58	0.51	0.8
2.6	17.9	1.00	0.12	1.16	2.1
2.8	16.0	1.00	0.23	1.42	2.4
3.0	15.0	1.00	0.26	1.45	2.9
3.2	14.5	1.00	0.41	1.51	1.4
3.4	14.0	1.00	0.45	0.70	1.4

Se llevó a cabo, además, una investigación para entender en qué circunstancias se formaron cromo hexavalente y/o otros subproductos perjudiciales en el ánodo. Cada electrolito contenía 120 g/l de sulfato básico de cromo. El área superficial electroactiva del ánodo era de 122 mm x 10 mm. La densidad de corriente anódica fue de 60 A/dm². El aire ambiente por encima de la solución se analizó por medio de tubos Dräger®/0.2 de cloro. La concentración de Cr(VI) en el electrolito de Cr(III) se analizó por medio de Polarografía de Pulso Diferencial (DPP). Los resultados de la investigación después de 5 h de electrólisis se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Los resultados muestran que cuando el electrolito contiene iones cloruro (Prueba núm. 1 y núm. 2), se produce cloro gaseoso en el ánodo y que la presencia de un despolarizador tal como bromuro en el electrolito suprime fuertemente, pero no elimina esta reacción secundaria perjudicial (Prueba núm. 1). Los resultados muestran, además, que la presencia de bromuro en el electrolito no juega ningún papel en la prevención de la formación de cromo hexavalente en el ánodo cuando el electrolito contiene iones cloruro (ver Prueba núm. 1 y Prueba núm. 2).

Cuando la sal potenciadora de la conductividad comprende sulfatos en lugar de cloruros, se forman cantidades significativas de cromo hexavalente en el ánodo cuando el ánodo comprende un revestimiento catalítico de platino (ver Prueba núm. 3 y núm. 4). Puede observarse que la presencia de bromuro en un electrolito que contiene sulfato aumenta incluso la formación de cromo hexavalente. Sin embargo, cuando el revestimiento catalítico de platino se reemplazó por un revestimiento catalítico de un óxido metálico mixto de óxido de tantalio y óxido de iridio, no se formó cromo hexavalente en el ánodo (Prueba núm. 5 y núm. 6). La presencia de bromuro de potasio en el electrolito (Prueba núm. 5) no parece tener un papel en la prevención de la formación de cromo hexavalente. Se evitó, además, la formación de cromo hexavalente en el ánodo cuando el ánodo comprendía un revestimiento catalítico de óxido de iridio (Prueba núm. 7 y núm. 8). Sin embargo, cuando el electrolito libre de cloruro comprendía sulfatos y ácido bórico, se observó una vez más el cromo hexavalente en el ánodo (Prueba núm. 9). Los resultados sugieren que cuando un electrolito está libre de iones cloruro (para evitar la formación de cloro en el ánodo) y un sulfato de metal alcalino se usa como una sal potenciadora de la conductividad, el electrolito debe estar libre de un agente tamponante con ácido bórico y el ánodo no debe comprender platino o un revestimiento catalítico a base de platino (para evitar la formación de cromo hexavalente en el ánodo).

Se realizaron, además, experimentos para investigar la composición de los revestimientos de cromo-óxido de cromo que (i) se depositaron de acuerdo con el método de la presente invención (proceso de una etapa) o (ii) se depositaron de acuerdo con el método de la patente EP0747510 (Proceso de dos etapas). Se encontró que el uso de un proceso de deposición de una etapa o de dos etapas influyó en la composición del revestimiento de cromo-óxido de cromo depositado. Específicamente, los revestimientos de cromo-óxido de cromo obtenidos a partir de un proceso de dos etapas contenían menos óxido de cromo que los revestimientos de cromo-óxido de cromo obtenidos de un proceso de una etapa. Además, cuando se usó un proceso de deposición en dos etapas, se concentró una mayor proporción de óxido de cromo en la superficie del revestimiento de cromo-óxido de cromo, mientras que el óxido de cromo se distribuyó más uniformemente a lo largo del revestimiento de cromo-óxido de cromo obtenido a partir de un proceso de

deposición de una sola etapa. Se encontró, además, que el contenido de cromo-carburo fue significativamente mayor para los revestimientos de cromo-óxido de cromo obtenidos a partir de un proceso de dos etapas comparado con los obtenidos a partir de un proceso de una etapa.

5 Tabla 3

Prueba	KCl	K ₂ SO ₄	KBr	CHKO ₂	H ₃ BO ₃	Ánodo	Cl ₂ (g) y/o Br ₂ (g)	Cr(VI)
núm.	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	revestimiento	[ppm]	[mg/l]
1	250	0	15	51.2	0	Pt	0.2	0
2	250	0	0	51.2	0	Pt	> 30 de Cl ₂ (g)	0
3	0	80	15	51.2	0	Pt	0,5 de Br ₂ (g)	1281
4	0	80	0	51.2	0	Pt	0	732
5	0	80	15	51.2	0	MMO	0	0
6	0	80	0	51.2	0	MMO	0	0
7	0	80	0	51.2	0	IrO ₂	0	0
8	0	80	0	0	0	IrO ₂	0	0
9	0	80	0	0	75	IrO ₂	0	212

Reivindicaciones

- 5 1. Método para fabricar un sustrato revestido de cromo metálico - óxido de cromo al depositar electrolíticamente el revestimiento de cromo metálico - óxido de cromo sobre un sustrato eléctricamente conductor a partir de una solución electrolítica que comprende un compuesto de cromo trivalente y un agente quelante, en donde la solución electrolítica está libre de iones cloruro y de un agente tamponante con ácido bórico, el sustrato eléctricamente conductor actúa como un cátodo, y un ánodo, que comprende un revestimiento catalítico de óxido de iridio o un óxido metálico mixto, se elige para reducir o eliminar la oxidación de iones de Cr(III) en iones de Cr(VI).
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el electrolito comprende una sal potenciadora de la conductividad, preferentemente, un sulfato de metal alcalino, con mayor preferencia, sulfato de potasio.
- 15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el agente quelante comprende un carboxilato de metal alcalino, preferentemente formiato de potasio o formiato de sodio.
- 20 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución electrolítica está libre de un agente tamponante.
- 25 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de cromo trivalente comprende sulfato básico de cromo (III).
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido metálico mixto comprende óxidos de iridio y de tantalio.
- 30 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución electrolítica está libre de un despolarizador, preferentemente, bromuro de potasio.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pH de la solución electrolítica se ajusta entre pH 2,6 y pH 3,4, preferentemente, entre pH 2,8 y pH 3,0.
- 35 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato eléctricamente conductor se proporciona al depositar electrolíticamente un revestimiento de estaño en uno o ambos lados de un sustrato de acero y al someter el acero revestido con estaño a un tratamiento de recocido por difusión para formar una aleación de hierro-estaño sobre el acero.
- 40 10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el sustrato eléctricamente conductor comprende chapa negra u hojalata.
- 45 11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se proporciona un revestimiento orgánico sobre uno o ambos lados del sustrato revestido de cromo metálico-óxido de cromo.
12. Sustrato revestido de cromo metálico-óxido de cromo producido de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el revestimiento comprende adicionalmente carburo de cromo.
- 50 13. Sustrato revestido de cromo metálico-óxido de cromo de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el revestimiento comprende adicionalmente carbono orgánico.
14. Sustrato revestido de cromo metálico-óxido de cromo de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde el revestimiento comprende adicionalmente sulfato de cromo.
15. Uso del sustrato revestido de cromo metálico-óxido de cromo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-14 en aplicaciones de embalaje.