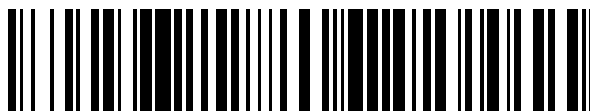


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 595**

51 Int. Cl.:

C25D 9/10 (2006.01)
C25D 9/08 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)
C25D 3/06 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)
C25D 7/06 (2006.01)
C25D 5/34 (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2013 PCT/EP2013/074337**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079909**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13798613 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2922984**

54 Título: **Método para la producción de recubrimientos de cromo y óxido de cromo aplicados a los sustratos de acero para aplicaciones de embalaje**

30 Prioridad:

21.11.2012 EP 12193623
03.12.2012 EP 12195261

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA
JOSEPH;
STEEGH, MICHIEL;
PENNING, JAN PAUL y
PORTEGIES ZWART, ILJA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 703 595 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 la producción de recubrimientos de cromo y óxido de cromo aplicados a los sustratos de acero para aplicaciones de embalaje

5 Esta invención se refiere a recubrimientos de óxido de cromo y cromo (Cr-CrOx) aplicados a sustratos de acero para aplicaciones de embalaje y a un método para producir dichos recubrimientos.

10 Los productos de línea de estañado incluyen la hojalata, el Acero Recubierto de Cromo Electrolítico (ECCS, también conocido como acero libre de estaño o TFS), y el palastro, el acero no recubierto. Los aceros de envasado normalmente se suministran como hojalata o como ECCS sobre los cuales se puede aplicar un recubrimiento orgánico. En el caso de la hojalata, este recubrimiento orgánico suele ser una laca, mientras que en el caso de ECCS se utilizan cada vez más recubrimientos de polímeros como PET o PP, como en el caso de Protact®.

15 La hojalata se caracteriza por su excelente resistencia a la corrosión y soldabilidad. La hojalata se suministra dentro de un rango de pesos de recubrimiento, normalmente entre 1.0 y 11.2 g/m², que generalmente se aplican por deposición electrolítica. En la actualidad, la mayor parte de la hojalata se trata posteriormente con fluidos que contienen cromo hexavalente, Cr(VI), utilizando un proceso de aplicación por inmersión o electrolítico asistido. El objetivo de este tratamiento posterior es pasivar la superficie de estaño para detener o reducir el crecimiento de óxidos de estaño, ya que las capas de óxido demasiado gruesas pueden eventualmente causar problemas con respecto a la adhesión de recubrimientos orgánicos, como lacas. Es importante que el tratamiento de pasivación no solo suprima o elimine el crecimiento de óxido de estaño, sino que también pueda mantener o mejorar los niveles de adhesión del recubrimiento orgánico. La superficie exterior pasivada de la hojalata es extremadamente delgada (menos de 1 micra de espesor) y consiste en una mezcla de estaño y óxidos de cromo.

25 ECCS consiste en un producto de palastro que ha sido recubierto con una capa de cromo metálico superpuesta con una película de óxido de cromo, ambos aplicados por deposición electrolítica. ECCS sobresale en la adherencia a los recubrimientos orgánicos y la retención de la integridad del recubrimiento a temperaturas que exceden el punto de fusión del estaño (232°C). En esos casos no se puede utilizar material estañado. Esto es importante para producir acero de envasado recubierto con polímero porque durante el proceso de aplicación del recubrimiento termoplástico, el sustrato de acero puede calentarse a temperaturas superiores a 232°C, con los valores de temperatura máxima reales que dependen del tipo de recubrimiento termoplástico aplicado. Este ciclo de calor es necesario para permitir el sellado/unión térmica inicial del termoplástico al sustrato (tratamiento de precalentamiento) y suele ir seguido de un tratamiento posterior al calor para modificar las propiedades del polímero. Se considera que la capa de óxido de cromo es responsable de las excelentes propiedades de adhesión de los recubrimientos termoplásticos como el polipropileno (PP) o el poli (tereftalato de poliéster) (PET) a ECCS. ECCS también puede suministrarse dentro de un rango de pesos de recubrimiento tanto para el recubrimiento de Cr como para el de CrOx, típicamente entre 20-110 y 2-20 mg/m² respectivamente. El ECCS se puede entregar con una especificación de revestimiento igual para ambos lados de la banda de acero, o con diferentes pesos de revestimiento por lado, lo que se conoce como banda revestida diferencialmente. La producción de ECCS actualmente implica el uso de soluciones en base al cromo en su estado hexavalente, también conocido como cromo hexavalente o Cr(VI).

45 En la actualidad, el cromo hexavalente se considera una sustancia peligrosa que es potencialmente dañina para el medio ambiente y constituye un riesgo para la seguridad de los trabajadores. Por lo tanto, existe un incentivo para desarrollar recubrimientos metálicos alternativos que puedan reemplazar la hojalata convencional y el ECCS, sin la necesidad de recurrir al uso de cromo hexavalente durante la fabricación.

Es un objetivo de la invención proporcionar una alternativa al uso de cromo hexavalente para la pasivación de hojalata.

50 Un objetivo de la invención es proporcionar una alternativa a la hojalata convencional para mejorar las propiedades del producto, por ejemplo, en términos de rendimiento de corrosión y resistencia a las manchas de azufre.

También es un objetivo de la invención proporcionar un sustrato alternativo a la hojalata y al ECCS que proporcione una excelente adhesión en seco a los recubrimientos orgánicos en combinación con una protección contra la corrosión que no se basa en el uso de cromo hexavalente durante la fabricación.

55 Uno o más de estos objetos se alcanzan al proporcionar un sustrato de acero de embalaje que contiene:

- 60 1. una placa de hojalata electrolítica no pasivada, opcionalmente fundida a presión, opcional (es decir, ETP), o
2. una hojalata electrolítica laminada en frío y recocida por recuperación, opcionalmente fundida a presión.

en el que uno o ambos lados del sustrato están recubiertos con una capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) producido en un solo paso de recubrimiento mediante el uso de un proceso de galvanoplastia con cromo trivalente

El sustrato de embalaje de acero se proporciona preferiblemente en forma de una banda.

Para la producción de ECCS, en general, se utilizan tres tipos de procesos de cromado en todo el mundo. Los tres procesos son el “proceso vertical de un paso” (V-1), el “proceso vertical de dos pasos” (V-2) y el “proceso de alta densidad de corriente horizontal de un paso” (HCD) y se basan en electrolitos de Cr(VI). Las especificaciones de ECCS están estandarizadas según Euronorm EN 10202:2001. El proceso vertical de dos pasos utiliza un electrolito Cr(VI) sin ácido sulfúrico para aplicar la capa de óxido de cromo en el segundo paso. El ácido sulfúrico es necesario para una buena eficiencia en la aplicación de metal de cromo y, por lo tanto, siempre se utiliza para el paso de chapado de metal de cromo en estos procesos. El proceso de “un paso vertical” y “un paso horizontal de alta densidad de corriente (HCD)” siempre tienen sulfato en la capa de óxido porque el metal de cromo y el óxido de cromo se producen simultáneamente en el mismo electrolito (Boelen, tesis TU Delft 2009, página 8-9, ISBN 978-90-805661-5-6). En todos los casos, el ECCS consiste en una capa de óxido de cromo sobre el metal de cromo.

En el proceso de acuerdo con la invención, se deposita una capa de recubrimiento que comprende metal de cromo y óxido de cromo, no depositando primero una capa de metal cromo, y luego proporcionando una capa de óxido de cromo en la parte superior como capa de conversión. La capa Cr-CrOx debe consistir en una mezcla de óxido de Cr y metal de Cr y el óxido de Cr no debe estar presente como una capa distinta en la superficie más externa, sino mezclarse a través de toda la capa de Cr-CrOx. Por supuesto, puede haber más de uno de estos pasos de chapado sencillos uno tras otro si, por ejemplo, se deposita una capa de recubrimiento más gruesa que comprende una capa de óxido de cromo y metal de cromo. Por lo tanto, la frase paso de chapado sencillo no se limita a significar que solo se utiliza uno de estos pasos de chapado sencillo.

El sustrato de acero para embalaje se proporciona generalmente en forma de una banda de bajo contenido de carbono (LC), carbono extra bajo (ELC) o carbono ultra bajo (ULC) con un contenido de carbono, expresado como porcentaje en peso, de entre 0.05 y 0.15 (LC), entre 0.02 y 0.05 (ELC) o por debajo de 0.02 (ULC) respectivamente. Se añaden elementos de aleación como manganeso, aluminio, nitrógeno, pero a veces también elementos como boro, para mejorar las propiedades mecánicas (ver también, por ejemplo, EN 10 202, 10 205 y 10 239). En una forma de realización de la invención, el sustrato consiste en un acero sin carbono bajo, extra bajo o muy bajo sin intersticios, tal como acero sin intersticial estabilizado con titanio, estabilizado con niobio o estabilizado con titanio y niobio.

Se encontró que un recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) producido a partir de un proceso de galvanoplastia basado en cromo trivalente proporciona una excelente adhesión a los recubrimientos orgánicos. En este aspecto, el recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) producido a partir de un proceso de electrodeposición de cromo trivalente tiene propiedades de adhesión muy similares en comparación con el ECCS convencional producido a través de un proceso de electrodeposición de cromo hexavalente. Al aumentar el grosor de la capa de recubrimiento Cr-CrOx, la porosidad del recubrimiento se reduce y sus propiedades de resistencia a la corrosión mejoran.

El recubrimiento Cr-CrOx se puede aplicar sobre la hojalata convencional, no pasivada, electrolítica y, opcionalmente, con fundida a presión (ETP, hojalata electrolítica). La capa Cr-CrOx asegura que se suprima el crecimiento de óxidos de estaño, es decir, tiene una función de pasivación. Con el aumento del espesor de Cr-CrOx, se encontró inesperadamente que el rendimiento de la adhesión en húmedo, es decir, la adhesión del recubrimiento orgánico después de la esterilización, supera a la hojalata pasivada con cromo hexavalente convencional. Además, la resistencia a la llamada tinción con azufre, es decir, la decoloración marrón de la hojalata debido al contacto con productos de relleno que contienen azufre, se puede suprimir completamente aplicando un recubrimiento Cr-CrOx suficientemente grueso. El material según la invención es, por lo tanto, muy adecuado para la sustitución de hojalata pasivada con cromo hexavalente, que supera opcionalmente los límites de rendimiento técnico de la hojalata estándar. Desde el punto de vista del proceso, el hecho de que la capa de recubrimiento Cr-CrOx se aplique en un solo paso del proceso significa que se combinan dos pasos del proceso, lo que es beneficioso en términos de economía del proceso y en términos de impacto ambiental.

Alternativamente, el recubrimiento Cr-CrOx también se puede aplicar directamente sobre el sustrato de acero de envasado de palastro, sin la aplicación previa de un recubrimiento de estaño, es decir, aplicado directamente sobre la superficie de acero desnuda. De acuerdo con Merriam Webster, el palastro se define como la chapa de acero que aún no se ha convertido en placa de hojalata al ser recubierta con estaño o que se utiliza sin recubrimiento donde la protección otorgada por el estaño es innecesaria. Se encontró que los niveles de adhesión en seco a los recubrimientos orgánicos tanto para lacas termoestables como para los recubrimientos termoplásticos, de este material pueden aproximarse a los normalmente asociados con el uso de ECCS. El material de acuerdo con la invención se puede usar para reemplazar directamente el ECCS para aplicaciones que requieren una resistencia moderada a la corrosión.

La gran ventaja, tanto en términos de impacto ambiental como de salud y seguridad, es el hecho de que con esta invención se evita el uso de la química del cromo hexavalente, mientras que es posible mantener las propiedades de rendimiento del producto normalmente atribuidas al ECCS y la hojalata.

En una realización, la capa de recubrimiento Cr-CrOx aplicada sobre hojalata no pasivada contiene al menos 20 mg de Cr/m², para crear un efecto de pasivación de óxido de estaño. Este espesor es adecuado para muchos propósitos.

5 En una realización, la capa de recubrimiento Cr-CrOx aplicada sobre hojalata no pasivada contiene al menos 40 mg de Cr/m², preferiblemente al menos 60 Cr/m², para crear un efecto de pasivación de óxido de estaño y para prevenir o eliminar Tinción de azufre. Para prevenir o eliminar la tinción con azufre, se encontró que una capa de 20 mg de Cr/m² era demasiado delgada. Comenzando en espesores de aproximadamente 40 mg Cr/m², la tinción con azufre ya está muy reducida, mientras que en un espesor de capa de al menos aproximadamente 60 mg Cr/m² se elimina prácticamente la tinción con azufre.

10 Se encontró que un grosor máximo adecuado era 140 mg Cr/m². Preferiblemente, la capa de recubrimiento Cr-CrOx aplicada sobre hojalata no pasivada contiene al menos 20 a 140 mg de Cr/m², más preferiblemente al menos 40 y/o a lo sumo 90 mg de Cr/m², y lo más preferiblemente a al menos 60 y/o como máximo 80 mg Cr/m².

15 Estas realizaciones pretenden reemplazar la hojalata pasivada con cromo hexavalente. La principal ventaja, además de la eliminación del cromo hexavalente de la fabricación, es la posibilidad de crear un producto con una resistencia superior a las manchas de azufre y una mejor resistencia a la corrosión.

20 Se encontró que el color del material cambia con el aumento del espesor de la capa Cr-CrOx, con el producto cada vez más oscuro (es decir, menor valor L) con el aumento del espesor del recubrimiento. Como las propiedades ópticas de los aceros para embalaje son muy importantes para crear una apariencia estética atractiva de los contenedores de metal, como las latas de aerosol, esto podría considerarse un inconveniente de la invención para aplicaciones específicas. Sin embargo, una forma de evitar estos problemas sería usar un revestimiento diferencial, por ejemplo, utilizar un peso bajo del recubrimiento Cr-CrOx en un lado del material, mientras se aplica un peso más grueso del recubrimiento Cr-CrOx en el otro lado. La superficie que contiene un peso de recubrimiento Cr-CrOx más grueso debe usarse para el interior del contenedor, para aprovechar los beneficios de las propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión. En ese caso, la superficie con el menor peso de recubrimiento Cr-CrOx está en el exterior del contenedor, por lo que los requisitos de resistencia a la corrosión son generalmente menos severos, lo que garantiza unas propiedades ópticas óptimas.

30 En una realización, la capa de recubrimiento Cr-CrOx aplicada sobre un palastro es de al menos 20 mg de Cr/m², para crear un material que se aproxime a la funcionalidad de ECCS (por ejemplo, excelente adhesión a recubrimientos orgánicos en combinación con una resistencia moderada a la corrosión). Preferiblemente, la capa de recubrimiento Cr-CrOx aplicada sobre un palastro es de al menos 40 y más preferiblemente al menos 60 mg de Cr/m². Se encontró que un grosor máximo adecuado era 140 mg Cr/m². Preferiblemente, la capa de recubrimiento Cr-CrOx aplicada sobre un palastro contiene al menos 20 a 140 mg de Cr/m², más preferiblemente al menos 40 mg de Cr/m², y lo más preferiblemente al menos 60 mg de Cr/m². En una realización, un máximo adecuado es 110 mg Cr/m².

40 El palastro recubierto de Cr-CrOx apunta a reemplazar el ECCS. La principal ventaja, además de la eliminación del cromo hexavalente de la fabricación, es la posibilidad de crear un producto para aplicaciones para las que no se requieren las propiedades superiores de resistencia a la corrosión de la hojalata. Desde el punto de vista del proceso, el hecho de que la capa de recubrimiento Cr-CrOx se aplique en un solo paso del proceso significa que se combinan dos pasos del proceso, lo que es beneficioso en términos de economía del proceso y en términos de impacto ambiental.

45 El recubrimiento Cr-CrOx también se puede aplicar a un palastro recocido por recuperación y laminado en frío, o a una placa de hojalata recocida por recuperación y laminada en frío y, opcionalmente, fundida a presión. Estos sustratos tienen un sustrato recocido de recuperación, en lugar del ETP reducido sencillo recristalizado o palastro o palastro reducido doble. No se encontró que la diferencia en la microestructura del sustrato afecte materialmente al recubrimiento Cr-CrOx.

50 Se encontró que el material de acuerdo con la invención se puede usar en combinación con recubrimientos termoplásticos, pero también para aplicaciones donde tradicionalmente se usa ECCS en combinación con lacas (es decir, para productos para hornear, tales como moldes para hornear, o productos con requisitos moderados de resistencia a la corrosión) o como sustituto de la hojalata convencional para aplicaciones donde los requisitos en términos de resistencia a la corrosión son moderados.

55 En una realización, el sustrato revestido está provisto además de un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento de polímero de capa única termoplástico, o un recubrimiento de polímero de múltiples capas termoplástico. La capa Cr-CrOx proporciona una excelente adhesión al recubrimiento orgánico, similar a la que se obtiene al utilizar ECCS convencional.

60 En una realización preferida, el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, pero también puede incluir resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados. Para aclarar:

65

- 5 El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propano diol, butano diol, hexano diol, ciclohexano diol, ciclohexano dimetanol, neopentilglicol, etc. Se pueden usar juntos más de dos tipos de ácido dicarboxílico o glicol.
- 10 Las poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- 15 Las resinas acrílicas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico o acrilamida.
- 20 Las resinas de poliamida incluyen, por ejemplo, las denominadas Nylon 6, Nylon 66, Nylon 46, Nylon 610 y Nylon 11.
- 25 El cloruro de polivinilo incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo con etileno o acetato de vinilo.
- 30 Las resinas de fluorocarbono incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno monoclorado trifluorado, resina de etileno-propileno hexafluorado, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.
- 35 Los polímeros funcionalizados, por ejemplo, mediante injerto de anhídrido maleico, incluyen, por ejemplo, polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificados y acetatos de etileno y vinilo modificados.
- 40 Se pueden utilizar mezclas de dos o más resinas. Además, la resina se puede mezclar con antioxidante, estabilizador térmico, absorbente de UV, plastificante, pigmento, agente nucleante, agente antiestático, agente de liberación, agente antibloqueo, etc. El uso de tales sistemas de revestimiento de polímero termoplástico ha demostrado proporcionar un excelente rendimiento en la fabricación y uso de latas, como la vida útil.
- 45 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se materializa en un proceso para producir un sustrato de acero recubierto para aplicaciones de embalaje, el proceso comprende la electrodeposición de un revestimiento de metal de cromo-óxido de cromo sobre el sustrato con la deposición electrolítica sobre dicho sustrato de dicho recubrimiento de metal de cromo y óxido de cromo se produce en una sola etapa de chapado de una solución de chapado que comprende un compuesto de cromo trivalente, un agente de quelación opcional, una sal para mejorar la conductividad opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional y al que se puede agregar un ácido o base para ajustar el pH.
- 50 En una realización, la electrodeposición del recubrimiento Cr-CrOx se logra utilizando un electrolito en el que el agente quelante comprende un anión ácido fórmico, la sal que mejora la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro.
- 55 En una realización, las especies catiónicas en el agente quelante, la sal que mejora la conductividad y el despolarizador son potasio. La ventaja de usar potasio es que su presencia en el electrolito mejora en gran medida la conductividad eléctrica de la solución, más que cualquier otro catión de metal alcalino, lo que brinda una contribución máxima a la reducción del voltaje de la celda requerido para impulsar el proceso de electro-deposición.
- 60 En una realización de la invención, la composición del electrolito utilizado para la deposición de Cr-CrOx fue: 120 g/l de sulfato de cromo básico, 250 g/l de cloruro de potasio, 15 g/l de bromuro de potasio y 51.2 g/l de formiato de potasio. El pH se ajustó a valores entre 2.3 y 2.8 medidos a 25°C mediante la adición de ácido sulfúrico.
- 65 De acuerdo con la invención, el recubrimiento que contiene cromo se deposita preferiblemente desde el electrolito basado en cromo trivalente a una temperatura del baño de entre 40 y 70°C, preferiblemente de al menos 45°C y/o a lo sumo 60°C.
- Sorprendentemente, se encontró que es posible electro depositar una capa de recubrimiento de metal cromo y óxido de cromo a partir de este electrolito en una sola etapa del proceso. De la técnica anterior, se sigue la adición de un agente de tamponamiento al electrolito, como, por ejemplo, el ácido bórico es estrictamente necesario para permitir la electrodeposición del metal de cromo. Además, se ha informado que no es posible depositar metal de cromo y óxido de cromo desde el mismo electrolito, debido a este efecto de tamponamiento (se requiere un agente de tamponamiento para la electrodeposición del metal de cromo pero excluyendo la formación de óxidos de cromo y viceversa). Sin embargo, se encontró que no se requería tal adición de un agente tampón para depositar el metal de cromo, siempre que se esté aplicando una densidad de corriente catódica suficientemente alta.
- Se midieron los perfiles de profundidad XPS y los picos que se miden son Fe2p, Cr2p, O1s, Sn3d, C1s. Se observó que la capa de Cr consiste en una mezcla de óxido de Cr y metal de Cr y que el óxido de Cr no está presente como una capa distinta en la superficie más externa, sino que se mezcla a través de toda la capa. Esto también se indica mediante el pico O que está presente en toda la capa Cr. En todos los casos, la capa Cr-CrOx tiene un aspecto metálico brillante.

Se considera que se debe sobrepasar un cierto valor de umbral para la densidad de corriente para que se produzca la electrodeposición de metal de cromo, que está estrechamente relacionada con el pH en la superficie de la banda que alcanza ciertos valores como resultado de la evolución del gas hidrógeno y el equilibrio de varios complejos de hidróxido de policromo (quelados). Se encontró que, después de cruzar este valor umbral para la densidad de corriente, la electrodeposición de la capa de recubrimiento de óxido de cromo-metal y cromo aumenta virtualmente de forma lineal al aumentar la densidad de corriente, como se observa con la electrodeposición de metales convencional, siguiendo la ley de Faraday. El valor real para la densidad de la corriente de umbral parece estar estrechamente relacionado con las condiciones de transferencia de masa en la superficie de la banda: se observó que este valor de umbral aumenta al aumentar las tasas de transferencia de masa. Este fenómeno puede explicarse por los cambios en los valores de pH en la superficie de la banda: al aumentar las tasas de transferencia de masa, se incrementa el suministro de iones hidronio a la superficie de la banda, lo que requiere un aumento en la densidad de corriente catódica para mantener un nivel de pH específico (obviamente más alto que el pH en volumen) en la superficie de la banda en condiciones de proceso en estado estable. La validez de esta hipótesis está respaldada por los resultados obtenidos en experimentos en los que el pH del electrolito en volumen varió entre un valor de 2.5 y 2.8: el valor umbral para la densidad de corriente disminuye al aumentar el valor del pH.

Con respecto al proceso de electrodeposición de los recubrimientos de Cr-CrOx a partir de electrolitos basados en cromo trivalente, es importante prevenir/minimizar la oxidación del cromo trivalente a su estado hexavalente en el ánodo y debe seleccionarse un ánodo o material de ánodo adecuado. Al utilizar un ánodo de difusión de gas de hidrógeno como se describe a continuación se puede prevenir la formación de Cr(IV).

En una realización de la invención, la formación de Cr(IV) se puede prevenir utilizando uno, más o solo ánodos de difusión de gas hidrógeno en los que se oxida gas hidrógeno ($H_2(g)$). Los H^+ (protones) en una solución acuosa se unen a una o más moléculas de agua, por ejemplo, como iones hidronio (H_3O^+). La oxidación de $H_2(g)$ a H^+ (ac) evita la aparición de reacciones de oxidación indeseables, como la formación de Cr(IV), que se produce a un sobrepotencial anódico más alto cuando se usa un ánodo en el que el agua (H_2O) se oxida a oxígeno ($O_2(g)$).

La reacción $H_2(g) \rightarrow 2H^+(ac) + 2e^-$ ocurre a un potencial de ánodo de 0.00 V (SHE). La reacción $2H_2O \rightarrow 4H^+(ac) + O_2(g) + 4e^-$ ocurre en un potencial de ánodo de 1.23 V (SHE). Cuando se usa un ánodo en el que el agua se oxida a oxígeno, entonces son posibles las reacciones que no habrían sido posibles cuando se usa un ánodo en el que se oxida el gas de hidrógeno.

Una de estas reacciones de oxidación indeseables es la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) y esta reacción de oxidación se puede excluir completamente usando un ánodo de difusión de gas de hidrógeno (GDA) en el cual el $H_2(g)$ se oxida a H^+ .

En una realización del método, el $H_2(g)$ se oxida en el ánodo de difusión de gas a $H^+(ac)$ con una eficiencia de corriente de al menos el 99%, preferiblemente del 100%. Cuanto mayor sea la eficiencia de la corriente, menor será la probabilidad de reacciones secundarias indeseables. Por lo tanto, es preferible que la eficiencia de la corriente sea al menos del 99%, y preferiblemente del 100%. Sobre la base de consideraciones termodinámicas y cinéticas, se puede argumentar que el uso de un ánodo de difusión de gas de hidrógeno elimina completamente el riesgo de oxidación de Cr(III), ya que el potencial de operación del ánodo es demasiado bajo para que se produzca la oxidación de Cr(III).

Termodinámicamente, bajo condiciones estándar (es decir, una temperatura de 25°C y una presión de 1 atm), un potencial de electrodo de > 0 V ya es suficiente para oxidar $H_2(g)$ a $H^+(ac)$, mientras que un potencial de electrodo de > 1.23 V se requiere para oxidar H_2O a $O_2(g)$. Cr(III) solo puede oxidarse a Cr(VI) cuando el potencial del electrodo es > 1.35 V.

El potencial del electrodo se mide contra el electrodo de hidrógeno estándar. El electrodo de hidrógeno estándar (abreviado SHE), es un electrodo redox que forma la base de la escala termodinámica de los potenciales de oxidación-reducción. Se estima que su potencial absoluto de electrodo es de 4.44 ± 0.02 V a 25°C, pero para formar una base de comparación con todas las demás reacciones de electrodo, el potencial de electrodo estándar de hidrógeno (E^0) se declara que es cero a todas las temperaturas. Los potenciales de cualquier otro electrodo se comparan con el del electrodo de hidrógeno estándar a la misma temperatura.

El potencial de equilibrio (corriente cero) prevaleciente se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst al completar la temperatura, presión y actividades apropiadas de las especies electro-activas. El potencial operativo del ánodo (corriente diferente de cero) necesario para generar una corriente anódica específica se determina por el sobrepotencial de activación (es decir, la diferencia de potencial requerida para impulsar la reacción del electrodo) y el sobrepotencial de concentración (es decir, la diferencia de potencial requerida para compensar los gradientes de concentración), de especies electro-activas en el electrodo).

Debido al bajo sobrepotencial de ánodo requerido para la oxidación de $H_2(g)$ a $H^+(ac)$, el potencial operativo del ánodo siempre se mantendrá muy por debajo del valor en el que puede tener lugar la oxidación de Cr(III) (ver Figura 4 donde se grafica la corriente contra el potencial del ánodo en SHE). En primer lugar, esto resulta en un menor consumo de

energía del proceso de electrodeposición. En segundo lugar, a un potencial de ánodo inferior a aproximadamente 1.35V no es posible la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) (indicado con la flecha cruzada).

5 En una realización, no se añade despolarizador al electrolito. Cuando se utiliza un ánodo de difusión de gas de hidrógeno, ya no es necesario agregar un despolarizador al electrolito.

10 El uso de un ánodo de difusión de gas de hidrógeno tiene la ventaja adicional de que el uso de un electrolito que contiene cloruro se hace posible sin el riesgo de formación de cloro. Este gas de cloro es potencialmente dañino para el medio ambiente y para los trabajadores y, por lo tanto, es indeseable. Esto significa que en el caso de un electrolito Cr(III), el electrolito podría estar parcial o totalmente basado en cloruros. La ventaja de usar un electrolito a base de cloruro es que la conductividad del electrolito es mucho más alta en comparación con un electrolito a base de sulfato, lo que conduce a un menor voltaje de celda que se requiere para ejecutar la electrodeposición, lo que resulta en un menor consumo de energía.

15 La reacción de oxidación del hidrógeno disuelto en una superficie activa de electrocatalizador es un proceso muy rápido. Como la solubilidad del hidrógeno en un electrolito líquido suele ser baja, esta reacción de oxidación puede controlarse fácilmente mediante limitaciones de transferencia de masa. Los electrodos porosos han sido diseñados específicamente para superar las limitaciones de transferencia de masa. Un ánodo de difusión de gas hidrógeno es un ánodo poroso que contiene una interfaz trifásica de gas hidrógeno, el fluido electrolítico y un electrocatalizador sólido (por ejemplo, platino) que se ha aplicado a la matriz porosa eléctricamente conductora (por ejemplo, carbón poroso o una espuma de metal porosa). La principal ventaja de usar un electrodo poroso de este tipo es que proporciona un área de superficie interna muy grande para la reacción contenida en un volumen pequeño combinado con una longitud de la ruta de difusión muy reducida desde la interfaz gas-líquido a los sitios reactivos. A través de este diseño, la tasa de transferencia de masa de hidrógeno se mejora considerablemente, mientras que la verdadera densidad de corriente local se reduce a una densidad de corriente de electrodo global dada, lo que resulta en un potencial de electrodo más bajo.

20 Un conjunto de ánodo de difusión de gas que se utilizará en el método de electrodeposición propuesto, comprende típicamente el uso de los siguientes componentes funcionales (ver Figura 5): una cámara 1 de alimentación de un colector 2 de corriente y un ánodo de difusión de gas, que consiste en una capa 3 de transporte de difusión de gas poroso hidrófobo combinada con una capa 4 de reacción hidrófila (véase la figura 5). Este último está formado por una red de microporos que se ahogan (en parte) con electrolito líquido. Opcionalmente, la capa de reacción está provista de una membrana de intercambio de protones en el exterior 5, como una membrana Nafion®, para evitar la difusión de especies químicas (como aniones o moléculas neutras grandes) presentes en el electrolito líquido en volumen en el interior del ánodo de difusión de gas, ya que estos compuestos pueden potencialmente envenenar los sitios del electrocatalizador, causando degradación en la actividad electrocatalítica.

30 La función principal de la cámara de alimentación de gas es suministrar gas de hidrógeno de manera uniforme al lado posterior hidrófobo del ánodo de difusión de gas de hidrógeno. La cámara de alimentación de gas necesita dos conexiones: una para alimentar gas hidrógeno y otra para permitir la purga de una pequeña cantidad de gas hidrógeno para evitar la acumulación de contaminaciones en fase gaseosa potencialmente presentes en cantidades mínimas en el gas hidrógeno suministrado. La cámara de alimentación de gas a menudo contiene una estructura de tipo de canal para garantizar que el gas de hidrógeno se distribuya uniformemente sobre el lado posterior hidrófobo.

45 El colector de corriente eléctrica 2 está (generalmente) unido al lado posterior 3 hidrófobo del ánodo de difusión de gas de hidrógeno para permitir el transporte de la corriente eléctrica generada dentro del ánodo a un rectificador (no mostrado en la Figura 5). Esta placa colectora de corriente debe diseñarse de tal manera que permita que el gas de hidrógeno entre en contacto con la parte posterior del ánodo de difusión de gas de hidrógeno para que pueda ser transportado al lado reactivo dentro del ánodo de difusión de gas. Por lo general, esto se logra mediante el uso de una placa eléctricamente conductora con un gran número de orificios, una malla o una lámina de metal expandido hecha de, por ejemplo, titanio.

50 La funcionalidad de los canales de alimentación de gas y el colector de corriente eléctrica también se pueden combinar en un solo componente, que luego se presiona contra la parte posterior hidrófoba del ánodo de difusión de gas.

55 Una vez que el gas de hidrógeno se difunde a través de la parte posterior hidrófoba del ánodo de difusión de gas de hidrógeno, entra en contacto con el electrolito, que está presente en la parte hidrófila del ánodo, es decir, la capa de reacción (ver Figura 5, lado derecho). En la interfaz gas-líquido (entre 3 y 4), el gas hidrógeno se disuelve en el electrolito y se transporta por difusión a los sitios activos electrocatalíticos del ánodo de difusión de gas hidrógeno. Por lo general, el platino se usa como electrocatalizador, pero también se pueden usar otros materiales como el platino-rutenio o las aleaciones de platino-molibdeno. En los sitios electrocatalíticos, el hidrógeno disuelto se oxida: los electrones que se generan se transportan a través de la matriz conductora del ánodo de difusión de gas (generalmente una matriz de carbono) al colector de corriente 2, mientras que los iones hidronio (H^+) se difunden a través de la membrana de intercambio de protones en el electrolito.

65

En una realización, el sustrato recubierto está provisto adicionalmente en uno o ambos lados de un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable mediante un paso de laca, o una capa única termoplástica, o un polímero multicapa termoplástico por un paso de laminación de película o paso de extrusión directa.

5 En una realización, el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, pero también puede incluir resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o sus copolímeros; y/o mezclas de los mismos.

10 Preferiblemente, el sustrato se limpia antes de la electrodeposición Cr-CrOx sumergiendo el sustrato en una solución de carbonato de sodio que contiene entre 1 y 50 g/l de Na₂CO₃ a una temperatura de entre 35 y 65°C, y en donde la densidad de corriente catódica de entre 0.5 y 2 A/dm² se aplican durante un período de entre 0.5 y 5 segundos.

15 Preferiblemente, la solución de carbonato de sodio que contiene al menos 2 y/o como máximo 5 g/l de Na₂CO₃.

La invención se explica ahora más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

20 Ejemplo 1: Las láminas de hojalata fundida de flujo no pasivado convencional (grado de acero y temple comunes), con un peso de recubrimiento de estaño de 2.8 g Sn/m² en ambos lados, recibieron primero un tratamiento previo electrolítico para minimizar el grosor de la capa de óxido de estaño. Esto se hizo sumergiendo las hojas en una solución de carbonato de sodio (3.1 g/l de Na₂CO₃, temperatura de 50°C) y aplicando una densidad de corriente catódica de 0.8 A/dm² durante 2 segundos. Después de enjuagar con agua desionizada, las muestras se sumergieron en un electrolito de cromo trivalente mantenido a 50°C compuesto de: 120 g/l de sulfato de cromo básico, 250 g/l de cloruro de potasio, 15 g/l de bromuro de potasio y 51.2 g/l de formiato de potasio. El pH de esta solución se ajustó a 2.3 medidos a 25°C mediante la adición de ácido sulfúrico. Se aplicó un recubrimiento de Cr-CrOx que contenía entre 21-25 mg de Cr/m² (medido por XRF) sobre la superficie aplicando una densidad de corriente catódica de 10 A/dm² durante aproximadamente 1 segundo, utilizando un ánodo de titanio platinado como contraelectrodo. Las muestras así producidas mostraron un aspecto metálico brillante.

30 El estudio analizó la acción pasivante del recubrimiento fino Cr-CrOx sobre hojalata, las muestras se sometieron a una prueba de almacenamiento a largo plazo a 40°C a un nivel de humedad estática del 80% HR. La cantidad de óxido de estaño desarrollado en la superficie de la hojalata durante el almacenamiento se mide luego de 2 semanas y después de 4 semanas de exposición, y se compara con la cantidad de óxido de estaño presente en la muestra antes de la prueba de almacenamiento (indicada como "0 semanas"). La determinación del grosor de la capa de óxido de estaño se realiza mediante un método coulométrico, como se describe en S. C. Britton, "Tin vs corrosion", Publicación ITRI No. 510 (1975), Capítulo 4. La capa de óxido de estaño se reduce mediante una pequeña corriente catódica controlada en una solución al 0.1% de ácido bromhídrico (HBr) que se libera de oxígeno mediante lavado con nitrógeno. El progreso de la reducción del óxido es seguido por la medición de potencial y la carga pasada para la reducción completa (expresada como Coulomb/m² o C/m²) sirve como una medida del espesor de la capa de óxido de estaño. Los resultados para la muestra de acuerdo con el Ejemplo 1 se presentan en la Tabla 1, que incluye el rendimiento del material de referencia, que es el mismo material de hojalata que se pasivó usando cromo hexavalente, es decir, la llamada hojalata 311 pasivada.

45 Tabla 1: Espesor de la capa de óxido de estaño (en C/m²)

Almacenamiento a 40°C	ETP-311 (ref)	ETP - Cr-CrOx de acuerdo con Ejemplo 1 (25 mg/m ² Cr)
0 semanas	12	11
2 semanas	12	12
4 semanas	13	11

50 Los resultados muestran que la hojalata no pasivada tratada de acuerdo con la presente invención para obtener un recubrimiento ligero de Cr-CrOx muestra una estabilidad perfecta en el crecimiento de óxido de estaño y es completamente comparable en rendimiento a la hojalata pasivada tradicional 311.

60 Ejemplo 2: Las láminas de hojalata fundida de flujo no pasivado convencional (grado de acero y temple comunes), con un peso de recubrimiento de estaño de 2.8 g Sn/m² en ambos lados, recibieron primero un tratamiento previo electrolítico para minimizar el óxido de estaño. grosor de la capa. Esto se hizo sumergiendo las hojas en una solución de carbonato de sodio (3.1 g/l de Na₂CO₃, temperatura de 50°C) y aplicando una densidad de corriente catódica de 0.8 A/dm² durante 2 segundos. Después de enjuagar con agua desionizada, las muestras se sumergieron en un electrolito de cromo trivalente mantenido a 50°C compuesto de: 120 g/l de sulfato de cromo básico, 250 g/l de cloruro de potasio, 15 g/l de bromuro de potasio y 51.2 g/l de formiato de potasio. El pH de esta solución se ajustó a 2.3 medidos a 25°C mediante la adición de ácido sulfúrico. Se aplicó un recubrimiento Cr-CrOx que contenía entre 65-75 mg de Cr/m² (medido por XRF) sobre la superficie mediante la aplicación de una densidad de corriente catódica de 15 A/dm² durante aproximadamente 1 segundo, utilizando un ánodo de titanio platinado como contraelectrodo. Todas las

muestras así producidas mostraron un aspecto metálico brillante. Una imagen SEM típica se muestra en las figuras 1 y 2, que muestra la deposición de granos muy finos de metal de cromo-óxido de cromo en la superficie del estaño.

5 Las láminas se lacaron posteriormente, aplicando un sistema de laca de epoxi-anhídrido disponible en el mercado (Vitalure™ 120 suministrado por AkzoNobel). Posteriormente, las láminas lacadas fueron deformadas localmente por el ahuecamiento de Erichsen.

10 Para analizar el rendimiento de la hojalata revestida con cromo y óxido de cromo, se realizaron varias pruebas de esterilización para evaluar el rendimiento de la adherencia en húmedo en material plano y deformado. En total, se utilizaron 5 medios de esterilización diferentes durante estas pruebas, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de las pruebas de esterilización

Tipo	Medio de esterilización	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
Solución salina	3.6% en peso de NaCl	121	90
Ácido acético	1% en peso de CH ₃ COOH	121	90
Cisteína	3.56 g/l KH ₂ PO ₄ + 7.22 g/l Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + 0.5 g/l C ₃ H ₇ NO ₂ S·HCl·H ₂ O (en solución tampón, pH = 7)	121	90
Sal-Ácido	18.7 g/l NaCl +30 g/l CH ₃ COOH	121	60
Ácido láctico	22.5 g/l C ₃ H ₆ O ₃	121	60

15 Después de la esterilización, se evaluó el nivel de adherencia de la laca de los paneles (mediante el ensayo de corte transversal y cinta (ISO 2409: 1992(E)), formación de ampollas (tamaño y número de ampollas) y decoloración visual. Los resultados generales se presentan en la Tabla 3, que incluye el rendimiento del material de referencia, que es el mismo material de hojalata que se pasivó utilizando cromo hexavalente, es decir, la hojalata pasivada denominada 311. El ranking de rendimiento está en una escala de 0 a 5, siendo 0 un rendimiento excelente y 5 un rendimiento muy malo. Los resultados se promedian sobre una serie de observaciones, lo que lleva a puntuaciones con un valor decimal.

Tabla 3: Resultados de las pruebas de adherencia de laca

	Tipo de esterilización	ETP-311 (ref)	ETP – Cr-CrOx
Plano	Solución salina	2	1.5
	Ácido acético	4	1.5
	Cisteína	1	1
	Sal Ácido	5	1
	Ácido láctico	3	2
Domo	Solución salina	2	1
	Acético ácido	3.5	1.5
	Cisteína	4.5	0.5
	Sal Ácido	4	0.5
	Ácido Láctico	3	2.5

25 Los inventores encontraron que la variante de hojalata fabricada de acuerdo con la invención se comportó de manera consistente igual o mejor que la hojalata estándar que se pasiva utilizando cromo hexavalente (es decir, la referencia). Sorprendente es el hecho de que no se encontró tinción con azufre para el material de acuerdo con la invención, que es difícil de lograr con hojalata pasivada convencional y es notoriamente difícil de lograr con pasivaciones alternativas para hojalata que están libres de cromo hexavalente.

30 Ejemplo 3 (no hace parte de la invención): Una bobina de palastro (grado de acero común y temple), que no contenía ningún revestimiento metálico, se trató en una línea de procesamiento que funcionaba a una velocidad de línea de 20 m/min. La secuencia de procesamiento comenzó con la limpieza alcalina del acero haciendo correr la banda durante aproximadamente 10 segundos a través de una solución que contenía 30 ml/l de un limpiador comercial (Percy P3) y 40 g/l de NaOH, que se mantuvo a 60°C. Durante la limpieza de la banda se aplicó una densidad de corriente anódica de 1.3 A/dm². Después de enjuagar con agua desionizada, la banda de acero se pasó a través de una solución ácida durante aproximadamente 10 segundos, para activar la superficie. La solución ácida consistió en 50 g/l de H₂SO₄, que se mantuvo a 25°C. Después de enjuagar con agua desionizada, la banda de acero se pasó a un tanque de galvanoplastia que contiene el electrolito basado en cromo trivalente mantenido a 50°C. Este electrolito consistió en: 40 120 g/l de sulfato de cromo básico, 250 g/l de cloruro de potasio, 15 g/l de bromuro de potasio y 51.2 g/l de formiato de potasio. El pH de esta solución se ajustó a 2.3 medidos a 25°C mediante la adición de ácido sulfúrico. El tanque de galvanoplastia contenía un conjunto de ánodos que consistían en titanio platinado. Durante el procesamiento de la banda, se aplicó una densidad de corriente catódica de aproximadamente 17 A/dm² durante un poco más de 1 segundo para electro depositar un recubrimiento de cromo y óxido de cromo de 60-70 mg Cr/m² (medido por XRF) sobre la superficie del palastro. Todas las muestras así producidas mostraron un aspecto metálico brillante. Una imagen SEM

típica se muestra en las figuras 1 y 2, que muestra la deposición de granos muy finos de metal de cromo-óxido de cromo sobre la superficie del acero.

El material así producido, se pasó a través de una línea de recubrimiento para aplicar una película de PET de 20 micrómetros de espesor disponible comercialmente, mediante sellado térmico. Después de la laminación de la película, la banda recubierta se calentó posteriormente a temperaturas por encima del punto de fusión del PET, y posteriormente se detuvo en agua a temperatura ambiente, según un método de procesamiento habitual para la laminación de metales con PET. Se siguió el mismo procedimiento para la fabricación del material de referencia, utilizando una bobina de ECCS producida comercialmente.

Los materiales laminados se utilizaron para producir latas DRD de alimentos estándar (211 × 400). En todos los casos, la adhesión seca de la película de PET a la pared de la lata fue excelente. Esto se confirmó midiendo las fuerzas de desprendimiento en T de la película de PET en la pared de la lata, que mostraron valores similares para la película de PET aplicada tanto al material de acuerdo con la invención como al ECCS comercial (~7 N/15 mm).

Las latas DRD se llenaron posteriormente con diferentes medios, se cerraron y se expusieron a un tratamiento de esterilización. Se procesaron algunas latas que contenían un rasguño hecho en la pared de la lata, para simular y observar el efecto del daño incidental del recubrimiento. En la Tabla 4 se presenta una descripción general del tipo de pruebas de esterilización realizadas.

Tabla 4: Condiciones de las pruebas de esterilización

Tipo	Medio de esterilización	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
Solución salina	3.6% en peso de NaCl	121	60
Ácido acético	1% en peso de CH ₃ COOH	121	60
Cisteína	3.56 g/l KH ₂ PO ₄ + 7.22 g/l Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + 0.5 g/l C ₃ H ₇ NO ₂ S·HCl·H ₂ O (en solución tampón, pH=7)	130	60

Después del tratamiento de esterilización, las latas de DRD se enfriaron a temperatura ambiente, se vaciaron, se enjuagaron y se secaron durante un día. El fondo y la pared de la lata se evaluaron visualmente por la presencia de puntos de corrosión y ampollas. Los resultados, tal como se presentan en la Tabla 5, muestran que el rendimiento de esterilización del material de acuerdo con la invención es en general algo menor en comparación con la referencia de ECCS. El material parece especialmente más susceptible a la corrosión/deslaminación del recubrimiento después del daño del recubrimiento. Sin embargo, estas pruebas de esterilización son bastante severas, por lo que en la práctica el material de acuerdo con la invención se puede usar en aplicaciones específicamente seleccionadas que involucran la esterilización.

El ranking de rendimiento está en una escala de 0 a 5, con 0 es un rendimiento excelente y 5 un rendimiento muy malo.

Tabla 5: Resultados de las pruebas de esterilización

Tipo de esterilización	ECCS (ref)	BP + Cr-CrOx
Solución salina	1 (1)*	1 (4)*
Ácido acético	1	3
Cisteína	0	0

* El símbolo entre paréntesis se refiere a las latas DRD con un rasguño en la pared de la lata.

Ejemplo 4: (no hace parte de la invención) Una bobina de palastro (grado de acero común y temple), que no contenía ningún recubrimiento metálico, se trató en una línea de procesamiento idéntica a la descrita en el ejemplo anterior para aplicar un recubrimiento Cr-CrOx.

Las láminas cortadas de esta bobina se lacaron posteriormente, aplicando un sistema de laca epoxi-fenol disponible en el mercado (Vitalure™ 345 suministrado por AkzoNobel). Posteriormente, las láminas lacadas fueron deformadas localmente por el ahuecamiento de Erichsen.

Para analizar el rendimiento del palastro recubierta con cromo y óxido de cromo, se realizaron varias pruebas de esterilización para evaluar el rendimiento de la adherencia en húmedo en material plano y deformado. En total, se utilizaron 5 medios de esterilización diferentes durante estas pruebas, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6: Condiciones de las pruebas de esterilización

Tipo	Medio de esterilización	Temperatura [°C.]	Tiempo [min]
Solución salina	3.6% en peso de NaCl	121	60
Ácido acético	1% en peso de CH ₃ COOH	121	60

Cisteína	3.56 g/l KH_2PO_4 + 7.22 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.5 g/l $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (en solución tampón, pH=7)	130	60
Sal-Ácido	18.7 g/l NaCl + 30 g/l CH_3COOH	121	60
Ácido láctico	22.5 g/l $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	100	30

5 Después de la esterilización, los paneles se evaluaron con respecto al nivel de adherencia de la laca (mediante el ensayo de corte transversal y cinta (ISO 2409:1992(E)), formación de ampollas (tamaño y número de ampollas) y decoloración visual. Los resultados generales se presentan en la Tabla 7, incluido el rendimiento del material de referencia, para el cual se usó ECCS disponible comercialmente. El ranking de rendimiento está en una escala de 0 a 5, siendo 0 un rendimiento excelente y 5 un rendimiento muy malo.

Tabla 7: Resultados de las pruebas de esterilización

	Tipo de esterilización	ECCS (ref)	BP + Cr-CrOx
Plano	Solución salina	0	0
	Ácido acético	0	0
	Cisteína	0	0
	Sal Ácido	0	0
	Ácido láctico	0	0
Domo	Solución salina	0	0
	Acético ácido	5	4
	Cisteína	0	0
	Sal Ácido	0	0
	Ácido Láctico	0	0

10 Los inventores encontraron que el material de palastro recubierto con Cr-CrOx fabricado de acuerdo con la invención se comportó de manera consistente similar al ECCS convencional.

Breve descripción de los dibujos.

15 Las figuras 1 y 2 muestran imágenes de SEM típicas, que muestran la deposición de granos muy finos de metal de cromo-óxido de cromo sobre la superficie. La figura 1 se refiere a un sustrato de hojalata y la figura 2 se refiere a un sustrato de palastro.

20 La figura 3 muestra una visión general de varias aplicaciones de embalaje. En el eje X están los grados de acero de embalaje, y en el eje Y se muestra un rango de grosor típico para estas aplicaciones para las cuales se podría usar el sustrato de acero de embalaje de acuerdo con la invención.

25 La figura 4 muestra donde se representa la corriente contra el potencial del ánodo en SHE y la figura 5 muestra un dibujo esquemático de un ánodo de difusión de gas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir un sustrato de acero recubierto para aplicaciones de envasado depositando un recubrimiento de cromo metal-óxido de cromo sobre el sustrato para aplicaciones de envasado que contienen
- 5 1. una hojalata electrolítica convencional no pasivada, opcionalmente fundida a presión, o
2. una hojalata electrolítica recocida por recuperación y laminada en frío, opcionalmente fundida a presión,
- 10 que comprende depositar electrolíticamente sobre dicho sustrato, dicho recubrimiento de metal cromo
- óxido de cromo en un solo paso de proceso de una solución de chapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal mejoradora de la conductividad opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional, al que se agrega opcionalmente un ácido o base para ajustar el pH, en el que la solución de chapado no contiene un agente de tamponado, y en donde se está obteniendo una densidad de corriente catódica
- 15 suficientemente alta aplicada para depositar metal cromo.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal que mejora la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro.
- 20 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la especie catiónica en el agente quelante, la sal que mejora la conductividad y el despolarizador es potasio.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato revestido está provisto además en uno o ambos lados de un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable mediante un paso de lacado, o una capa única termoplástica, o una capa de polímero múltiple termoplástica mediante un paso de laminación de película o paso de extrusión directa, preferiblemente en donde el recubrimiento de polímero
- 25 termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o sus copolímeros; y o mezclas de los mismos.
- 30 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se elige un ánodo que reduce o elimina la oxidación de iones Cr(III) a iones Cr(VI) durante el paso de chapado, tal como un ánodo de difusión de gas hidrógeno.
- 35 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sustrato recubierto de estaño para aplicaciones de envasado se somete a un tratamiento previo electrolítico para minimizar el espesor de la capa de óxido de estaño antes de recubrir uno o ambos lados con la capa de recubrimiento de metal cromo-óxido de cromo.
- 40 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tratamiento previo electrolítico consiste en sumergir el sustrato revestido de estaño en una solución de carbonato de sodio y aplicar una densidad de corriente catódica.
- 45 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la solución de carbonato de sodio consiste de entre 2 a 5 g/l de Na_2CO_3 a una temperatura de entre 35 y 65°C, y en donde se aplica la densidad de corriente catódica de entre 0.5 y 2 A/dm² durante un período de entre 0.5 y 5 segundos.
- 50 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la deposición electrolítica deposita una capa de cromo metal óxido de cromo sobre la hojalata no pasivada que contiene un contenido total de cromo de al menos 20 mg/m², preferiblemente al menos 40 mg/m² y más preferiblemente al menos 60 mg/m².
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la deposición electrolítica deposita una capa de metal cromo - óxido de cromo sobre la hojalata no pasivada que contiene un contenido total de cromo de
- 55 como máximo 140 mg/m², preferiblemente a lo sumo 90 mg/m² y más preferiblemente a lo sumo 80 mg/m².
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la deposición electrolítica deposita una capa de metal cromo - óxido de cromo sobre la hojalata electrolítica recocida por recuperación y laminada en frío, opcionalmente fundida a presión, que contiene un contenido total de cromo de al menos 20 mg/m², preferiblemente al
- 60 menos 40 mg/m² y más preferiblemente al menos 60 mg/m².
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 u 11, en el que la deposición electrolítica deposita una capa de metal cromo - óxido de cromo sobre la hojalata electrolítica recocida por recuperación y laminada en frío, opcionalmente fundida a presión, que contiene un contenido total de a lo sumo de 140 mg/m² cromo, preferiblemente a lo sumo 90 mg/m² y más preferiblemente a lo sumo 80 mg/m².
- 65

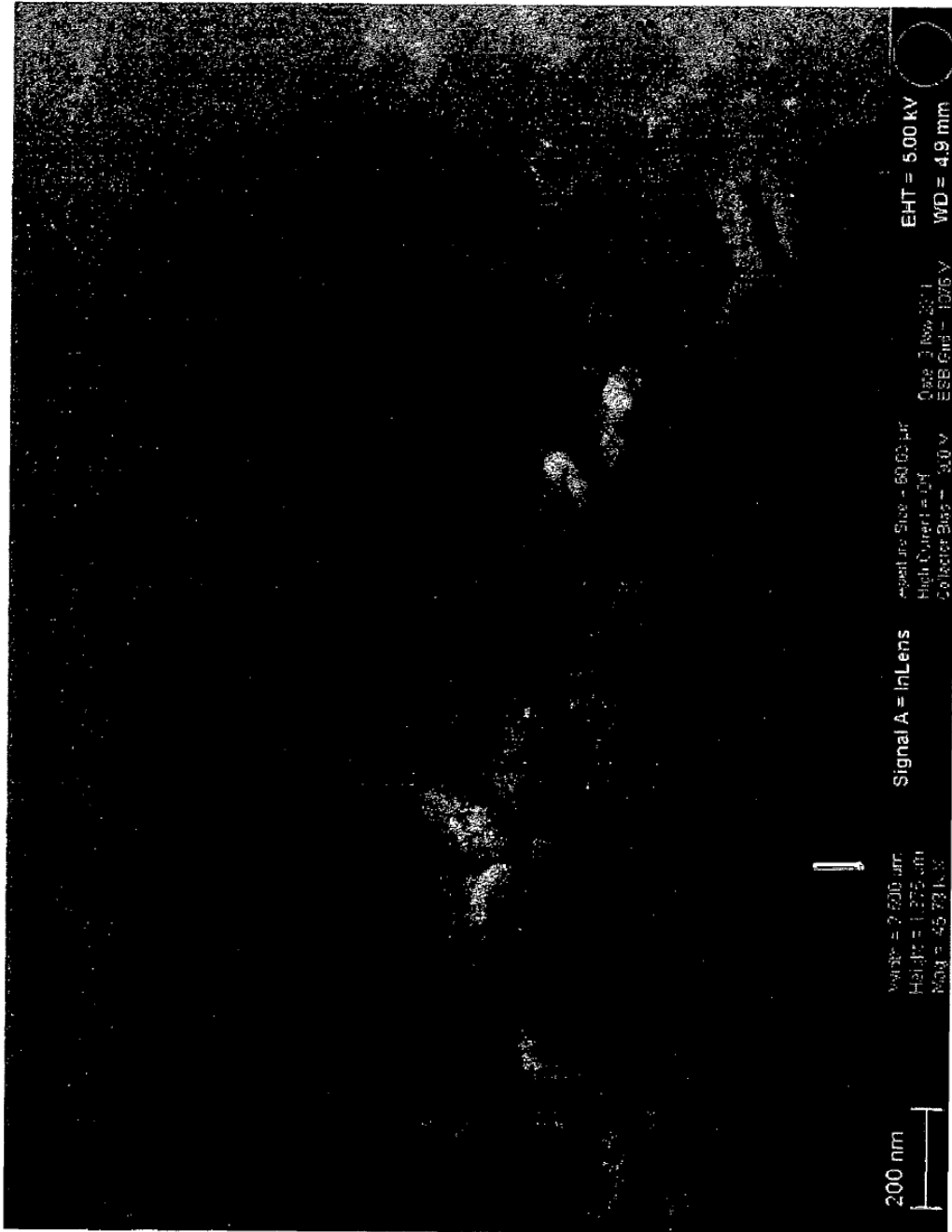


Figura 1

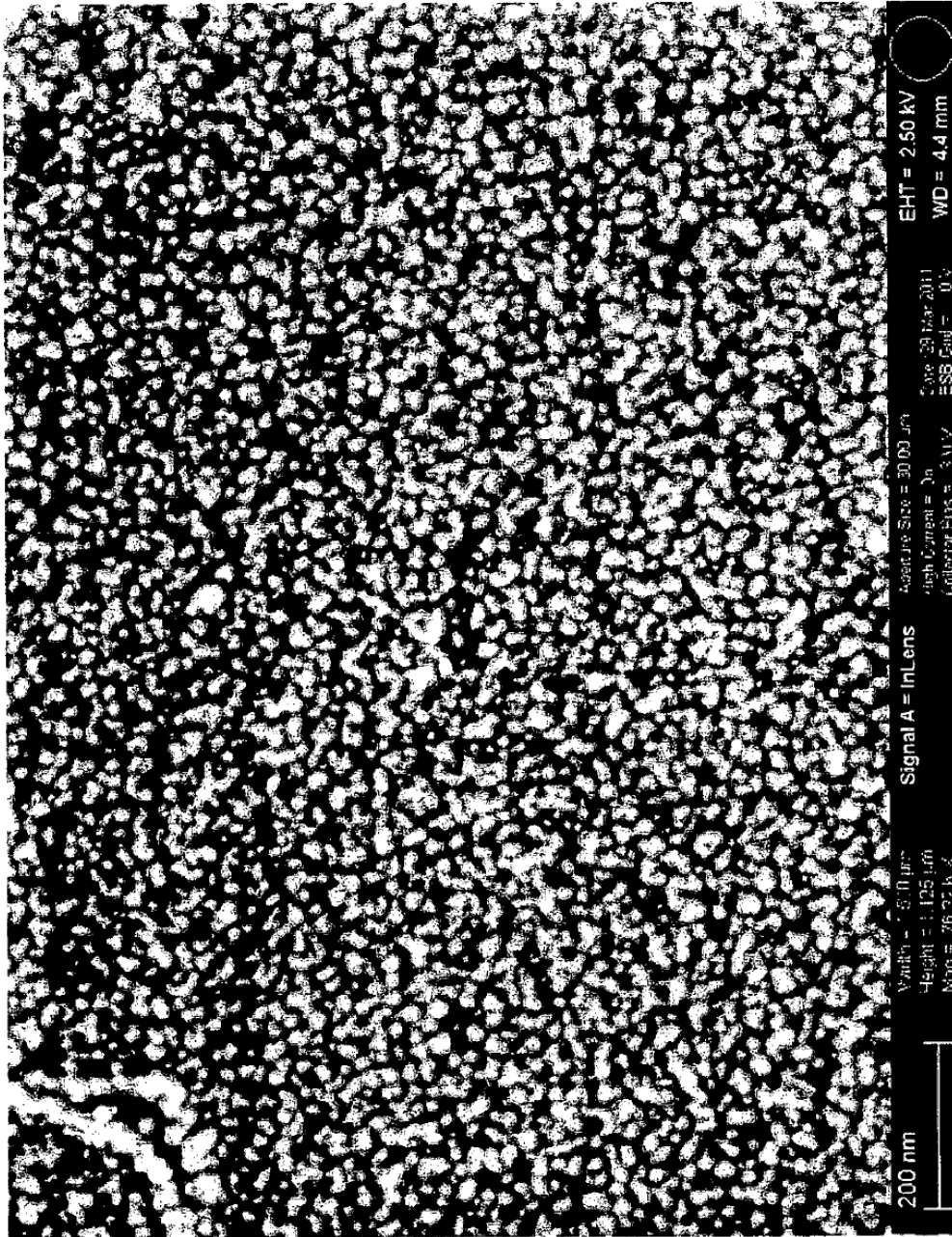


Figura 2

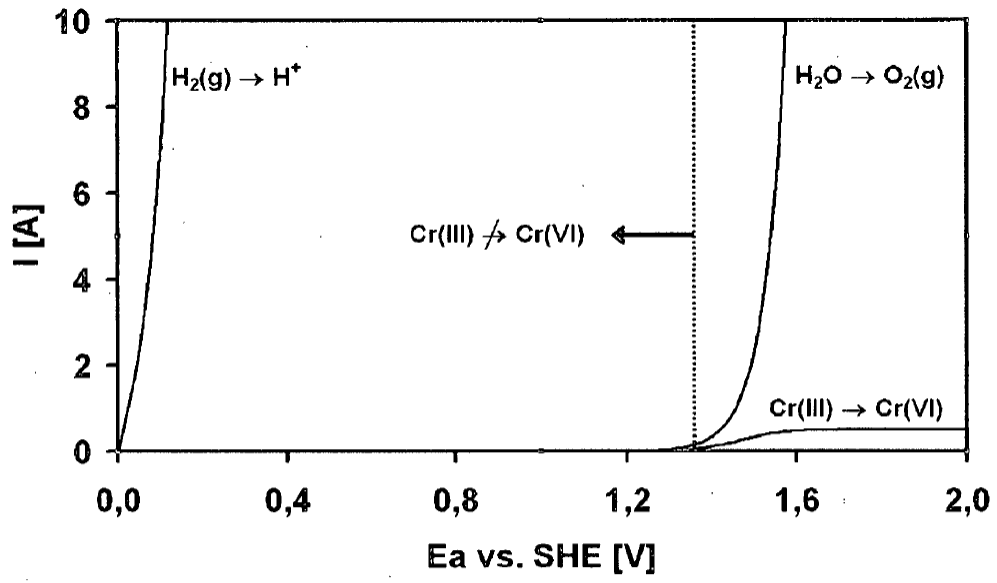


Figura 4

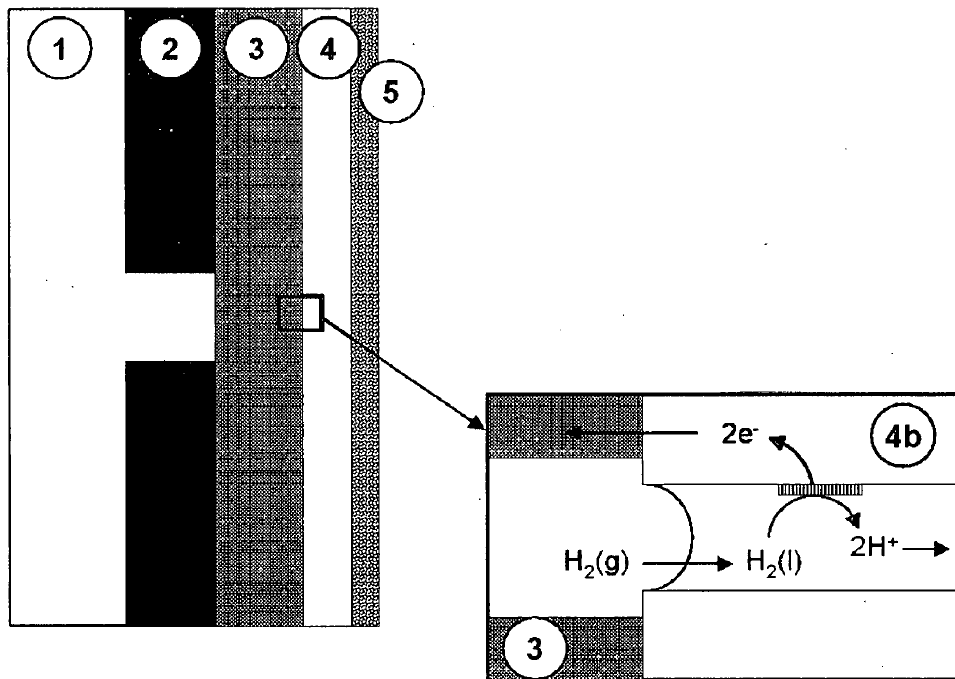


Figura 5