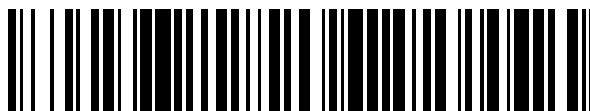


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 565**

51 Int. Cl.:

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)
C25D 9/08 (2006.01)
C25D 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2013 PCT/EP2013/074339**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079910**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13794902 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2922983**

54 Título: **Recubrimientos de cromo y óxido de cromo aplicados a los sustratos de acero para las aplicaciones de embalaje y un método para la producción de dichos recubrimientos**

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:
13.06.2019

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;
PORTEGIES ZWART, ILJA y
DE VOOYS, ARNOUD CORNELIS ADRIAAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 716 565 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

Recubrimientos de cromo y óxido de cromo aplicados a los sustratos de acero para las aplicaciones de embalaje y un método para la producción de dichos recubrimientos

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

10 Los productos de la planta de estaño incluyen hojalata, acero recubierto de cromo electrolítico (ECCS, también conocido como acero libre de estaño o TFS), y placa negra, el acero no recubierto. Los aceros para embalaje 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 usan cada vez más recubrimientos de polímeros como PET o PP, tal 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 intervalo 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), usando un procedimiento de aplicación por inmersión o asistida electrolíticamente. 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 las 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.

20 El ECCS consiste en un producto de placa negra que ha sido recubierto con una capa metálica de cromo superpuesta con una película de óxido de cromo, ambos aplicados por deposición electrolítica. ECCS sobresale en la adhesión a 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 usar material estañado. Esto es importante para producir acero de embalaje recubierto con polímero porque durante el procedimiento de aplicación del recubrimiento termoplástico, el sustrato de acero se puede calentar 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/pegado térmico inicial del termoplástico al sustrato (tratamiento de precalentamiento) y suele ir seguido de un tratamiento posterior al calor para modificar las propiedades del polímero.

25 Se cree que la capa de óxido de cromo es responsable de las excelentes propiedades de adhesión de los recubrimientos termoplásticos tales como el polipropileno (PP) o el tereftalato de poliéster (PET) a ECCS. ECCS también se puede suministrar dentro de un intervalo de pesos de recubrimiento tanto para el recubrimiento de Cr como para el de CrOx, que por lo general oscilan entre 20 - 110 y 2 - 20 mg/m², respectivamente. El ECCS se puede entregar con una especificación de recubrimiento igual para ambos lados de la tira de acero, o con diferentes pesos de recubrimiento por lado, lo que se conoce como tira recubierta diferencialmente. La producción de ECCS actualmente implica el uso de soluciones basadas en el cromo en su estado hexavalente, también conocido como cromo hexavalente o Cr(VI).

30 El cromo hexavalente se considera hoy en día una sustancia peligrosa que es potencialmente dañina para el medio ambiente y constituye un riesgo en términos de seguridad para el trabajador. 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.

35 El documento US4169022 describe la deposición de un recubrimiento de conversión de cromita, que es una capa no metálica de óxido de Cr(III) (esto es, Cr₂O₃). El documento US4169022 describe específicamente que se debe suprimir la deposición de metal de cromo. Los documentos US3679554 y US3785940 describen la deposición de una capa delgada que consiste en una porción interna de cromo metálico y una porción externa de óxido de cromo hidratado, depositada desde un electrolito basado en un compuesto de cromo hexavalente, tal como el trióxido de cromo o el dicromato de sodio.

Un objetivo de la invención es proporcionar una alternativa al uso de cromo hexavalente para la pasivación de la hojalata.

40 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 proporciona una excelente adhesión en seco a los recubrimientos orgánicos en combinación con una protección contra la corrosión que no depende del uso de cromo hexavalente durante la fabricación.

45 Se alcanza uno o más de estos objetos proporcionando un sustrato de acero de embalaje tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas, el sustrato que contiene:

1. una placa negra de acero para embalaje reducida simple o doble recocida por recristalización, o
2. una placa negra recocida de recuperación y laminada en frío,

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) producida en una única etapa de enchapado mediante el uso de un procedimiento de galvanoplastia con cromo trivalente.

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

Para la producción de ECCS, en general, se usan tres tipos de procedimientos de enchapado de cromo en todo el mundo. Los tres procedimientos son "procedimiento vertical de una etapa" (V-1), "procedimiento vertical de dos etapas" (V-2) y el "procedimiento de alta densidad de corriente horizontal" (HCD) de una etapa y se basan en electrolitos de Cr(VI). Las especificaciones de ECCS están estandarizadas bajo Euronorm EN 10202: 2001. El procedimiento vertical de dos etapas usa un electrolito Cr(VI) libre de ácido sulfúrico para aplicar la capa de óxido de cromo en la segunda etapa. El ácido sulfúrico es necesario para una buena eficiencia en la aplicación de metal de cromo y, por lo tanto, siempre se usa para la etapa de enchapado de metal de cromo en estos procedimientos. El procedimiento de "una etapa vertical" y el "procedimiento de una etapa 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, page 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 procedimiento según la invención, se deposita una capa de recubrimiento que comprende metal de cromo y óxido de cromo, y no depositando primero una capa de metal de cromo, y luego proporcionando una capa de óxido de cromo en la parte superior como una capa de conversión. La capa de 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 mezclado a través de toda la capa de Cr-CrOx. Por supuesto, puede haber más de una de estas etapas de enchapado uno tras otra si, por ejemplo, se deposita una capa de recubrimiento más gruesa que comprende una capa de metal de cromo y óxido de cromo. Por lo tanto, la frase etapa de enchapado única no se limita a significar que solo se usa una de estas etapas de enchapado única.

El sustrato de acero para embalaje se proporciona generalmente en forma de una tira de contenido de carbono bajo (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 (véase también, por ejemplo, EN 10 202, 10 205 y 10 239). En una realización de la invención, el sustrato consiste en un acero con carbono bajo, extra bajo o ultrabajo, libre de intersticiales, tal como un acero libre de intersticiales 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 procedimiento 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 procedimiento de electrodeposición de cromo trivalente tiene propiedades de adhesión muy similares en comparación con el ECCS convencional producido a través de un procedimiento de electrodeposición de cromo hexavalente. Al aumentar el espesor de la capa de recubrimiento de Cr-CrOx, la porosidad del recubrimiento se reduce y sus propiedades de resistencia a la corrosión mejoran.

En una realización que no forma parte de la invención, el recubrimiento de Cr-CrOx se puede aplicar sobre hojalata convencional, no pasivada, electrolítica y opcionalmente de flujo fundido (ETP, hojalata electrolítica). La capa de Cr-CrOx garantiza que se suprima el crecimiento de óxidos de estaño, esto es, tiene una función de pasivación. Con el aumento del espesor de Cr-CrOx, se encontró inesperadamente que el rendimiento de la adherencia en húmedo, esto es, la adherencia del recubrimiento orgánico después de la esterilización, supera a la hojalata pasivada con cromo hexavalente convencional. Además, la resistencia a la denominada tinción con azufre, esto es, la decoloración marrón de la hojalata debido al contacto con productos de relleno que contienen azufre, se puede suprimir completamente aplicando un recubrimiento de Cr-CrOx lo suficientemente grueso. El material según la invención es, por lo tanto, muy apropiado 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 procedimiento, el hecho de que la capa de recubrimiento de Cr-CrOx se aplique en una sola etapa del procedimiento significa que se combinan dos etapas del procedimiento, lo que es beneficioso en términos de economía del procedimiento y en términos de impacto ambiental.

El recubrimiento de Cr-CrOx se aplica directamente sobre el sustrato de acero de embalaje de placa negra, sin la aplicación previa de un recubrimiento de estaño, esto es, aplicado directamente sobre la superficie de acero desnudo. De acuerdo con Merriam Webster, la placa negra se define como la chapa de acero que aún no se ha convertido en placa de estaño que es recubierta con estaño o que se usa sin recubrimiento cuando la protección otorgada por el estaño no es necesaria. 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 se pueden aproximar a los normalmente asociados con el uso de ECCS. El material según la invención se puede usar para reemplazar directamente el ECCS para aplicaciones que requieren una resistencia moderada a la corrosión.

- 5 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 retener las propiedades de rendimiento del producto normalmente atribuidas al ECCS y la hojalata.

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 la tinción con azufre y una mejor resistencia a la corrosión.

- 10 Se encontró que el color del material cambia con el aumento del espesor de la capa de Cr-CrOx, con el producto cada vez más oscuro (esto es, un valor L más bajo) 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 se podría considerar un inconveniente de la invención para aplicaciones específicas. Sin embargo, una forma de evitar estos problemas sería usar un recubrimiento diferencial, por ejemplo, usar un peso de recubrimiento de Cr-CrOx bajo en un lado del material, mientras se aplica un peso de recubrimiento de Cr-CrOx más grueso en el otro lado. La superficie que contiene un peso de recubrimiento de 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 de Cr-CrOx está en el exterior del contenedor, para lo cual los requisitos de resistencia a la corrosión son generalmente menos severos, lo que garantiza unas propiedades ópticas óptimas.

La capa de recubrimiento de Cr-CrOx aplicada sobre una placa negra es de al menos 40 y más preferiblemente al menos 60 mg de Cr/m². El espesor máximo es de 140 mg de Cr/m². La capa de recubrimiento de Cr-CrOx aplicada sobre una placa negra contiene al menos 40 a 140 mg de Cr/m², más preferiblemente al menos 60 mg de Cr/m². En una realización, un máximo apropiado es 110 mg de Cr/m².

- 25 La placa negra recubierta de Cr-CrOx tiene como objetivo 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 procedimiento, el hecho de que la capa de recubrimiento de Cr-CrOx se aplique en una sola etapa del procedimiento significa que se combinan dos etapas del procedimiento, lo que es beneficioso en términos de economía del procedimiento y en términos de impacto ambiental.

- 30 El recubrimiento de Cr-CrOx también se puede aplicar a una placa negra recocida de recuperación y laminada en frío, o a una hojalata recocida por recuperación electrolítica laminada en frío y, opcionalmente de flujo fundido. Estos sustratos tienen un sustrato recocido de recuperación, en lugar de ETP recristalizada reducida única o placa negra o la placa negra doble reducida. No se encontró que la diferencia en la microestructura del sustrato afecte materialmente al recubrimiento de Cr-CrOx.

- 35 Se encontró que el material según la invención se puede usar en combinación con recubrimientos termoplásticos, pero también para aplicaciones donde tradicionalmente se usa ECCS en combinación con lacas (esto es, para utensilios 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.

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

- 45 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 aclaración:

- 50 El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos apropiados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Ejemplos de glicoles apropiados 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.

- 55 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.

- 5 Las resinas de fluorocarbono incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno monoclorado trifluorado, resina de etileno-propileno hexafluorado, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.

Los polímeros funcionalizados, por ejemplo, mediante injerto de anhídrido maleico, incluyen, por ejemplo, polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificado y acetatos de etileno vinilo modificados.

- 10 Se pueden usar mezclas de dos o más resinas. Además, la resina se puede mezclar con antioxidante, estabilizador térmico, absorbente de rayos UV, plastificante, pigmento, agente nucleante, agente antiestático, agente de liberación, agente antibloqueante, etc. El uso de tales sistemas de recubrimiento de polímeros termoplásticos ha demostrado proporcionar excelente rendimiento en la fabricación y uso de latas, tal como la vida útil.

- 15 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se materializa en un procedimiento para producir un sustrato de acero recubierto para aplicaciones de embalaje, comprendiendo el procedimiento la electrodeposición de un recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo sobre el sustrato con la deposición electrolítica en dicho sustrato de dicho recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo que se produce en una sola etapa de enchapado de una solución de enchapado que comprende un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante opcional, una sal potenciadora de la conductividad opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional y al cual se le añade un ácido o base para ajustar el pH.

- 20 En una realización, la electrodeposición del recubrimiento de Cr-CrOx se logra mediante el uso de un electrolito en el que el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal potenciadora de la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro.

- 25 En una realización, la especie catiónica en el agente quelante, la sal potenciadora de la conductividad y el despolarizador es 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, suministrando de este modo una contribución máxima a la reducción del voltaje de la celda requerido para impulsar el procedimiento de electrodeposición.

- 30 En una realización de la invención, la composición del electrolito usado 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.

Según la invención, el recubrimiento que contiene cromo se deposita preferiblemente desde el electrolito a base de cromo trivalente a una temperatura del baño de entre 40 y 70 °C, preferiblemente de al menos 45 °C y/o como máximo 60 °C.

- 35 Sorprendentemente, se encontró que es posible electro-depositar una capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo a partir de este electrolito en una sola etapa del procedimiento. De la técnica anterior, se sigue la adición de un agente regulador al electrolito, como por ejemplo, ácido bórico, se requiere estrictamente para permitir que se produzca 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 regulación (se requiere un agente regulador 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 regulador para depositar el metal de cromo, siempre que se esté aplicando una densidad de corriente catódica suficientemente alta.

- 45 Se midieron los perfiles de profundidad de 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 de Cr. En todos los casos, la capa de Cr-CrOx tiene un aspecto metálico brillante.

- 50 Se cree que se debe sobrepasar un cierto valor de umbral para la densidad de la corriente para que se produzca la electrodeposición de metal de cromo, que está estrechamente relacionada con el pH en la superficie de la tira que alcanza ciertos valores como resultado de la evolución del gas de hidrógeno y el equilibrio de diversos complejos de hidróxido de poli-cromo (quelados). Se encontró que después de cruzar este valor umbral para la densidad de corriente, que la electrodeposición de la capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo aumenta virtualmente de manera 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 vinculado a las condiciones de transferencia de masa en la superficie de la tira: se observó que

- este valor de umbral aumenta al aumentar las tasas de transferencia de masa. Este fenómeno se puede explicar por los cambios en los valores de pH en la superficie de la tira: al aumentar las tasas de transferencia de masa, aumenta el suministro de iones hidronio a la superficie de la tira, lo que requiere un aumento en la densidad de corriente catódica para mantener un nivel de pH específico (obviamente más alto que el pH a granel) en la superficie de la tira en condiciones de procedimiento en estado estable. La validez de esta hipótesis está respaldada por los resultados obtenidos de experimentos en los que el pH del electrolito en masa 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 procedimiento 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 se debe seleccionar un ánodo o material de ánodo apropiado. Al usar un ánodo de difusión de gas de hidrógeno como se describe a continuación y en la solicitud de patente en tramitación EP12193623, se puede prevenir la formación de Cr (IV).
- En una realización de la invención, la formación de Cr (IV) se puede evitar usando uno, más o solo ánodos de difusión de gas de hidrógeno en los que se oxida gas de hidrógeno ($H_2(g)$). 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, tal 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 $2H_2O \rightarrow 4H^+(ac) + O_2(g) + 4e^-$ se produce a un potencial de ánodo de 1.23 V (SHE). Cuando se usa un ánodo en el cual 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 tales 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, $H_2(g)$ 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 (esto es, 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 se puede oxidar a Cr(VI) cuando el potencial del electrodo es > 1.35 V.
- El potencial del electrodo se mide frente al 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 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) que prevalece se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst al completar la temperatura, presión y actividades apropiadas de la especie electroactiva. El potencial operativo del ánodo (corriente no nula) necesario para generar una corriente anódica específica se determina por el sobrepotencial de activación (esto es, la diferencia de potencial requerida para impulsar la reacción del electrodo) y el sobrepotencial de concentración (esto es, 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 de operación del ánodo siempre se mantendrá muy por debajo del valor en el que puede tener lugar la oxidación de Cr(III) (véase la figura 4 donde la corriente se grafica contra el potencial del ánodo en SHE). En primer lugar, esto resulta en un menor consumo de energía del procedimiento de electrodeposición. En segundo lugar, a un potencial de ánodo inferior a aproximadamente 1.35 V no es posible la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) (indicado con la flecha cruzada).
- En una realización, no se añade ningún despolarizador al electrolito. Cuando se usa un ánodo de difusión de gas de hidrógeno, entonces no es necesario la adición de un despolarizador al electrolito.
- El uso de un ánodo de difusión de gas de hidrógeno tiene la ventaja añadida 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 mayor en comparación con un electrolito a base solamente 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.

La reacción de oxidación del hidrógeno disuelto en una superficie activa de electrocatalizador es un procedimiento 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 de hidrógeno es un ánodo poroso que contiene una interfaz trifásica de gas de 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 dicho electrodo poroso 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.

Un conjunto de ánodo de difusión de gas que se usará en el método de electrodeposición propuesto, por lo general comprende el uso de los siguientes componentes funcionales (véase la figura 5): una cámara de alimentación de gas 1, 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 sumergen (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 a granel dentro del ánodo de difusión de gas, ya que estos compuestos pueden potencialmente envenenar los sitios del electrocatalizador, causando degradación en la actividad electrocatalítica.

La función principal de la cámara de alimentación de gas es suministrar gas de hidrógeno de manera uniforme a la parte posterior hidrófoba del ánodo de difusión de gas de hidrógeno. La cámara de alimentación de gas necesita dos conexiones: una para alimentar gas de hidrógeno y una para permitir la purga de una pequeña cantidad de gas de hidrógeno para evitar la acumulación de contaminaciones en fase gaseosa potencialmente presentes en cantidades mínimas en el gas de 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.

El colector de corriente eléctrica 2 (generalmente) está unido al lado posterior hidrófobo 3 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 se debe diseñar 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.

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

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, esto es, la capa de reacción (véase la figura 5, lado derecho). En la interfaz gas-líquido (entre 3 y 4), el gas de hidrógeno se disuelve en el electrolito y se transporta por difusión a los sitios activos electrocatalíticos del ánodo de difusión de gas de hidrógeno. Por lo general, el platino se usa como electrocatalizador, pero también se pueden usar otros materiales como las aleaciones de platino-rutenio o 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 2 de corriente, mientras que los iones hidronio (H^+) se difunden a través de la membrana intercambio de protones en el electrolito.

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

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, estireno, resinas de tipo estireno, resinas de ABS, poli éteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o copolímeros de los mismos; y/o mezclas de los mismos.

5 Preferiblemente, el sustrato se limpia antes de la electrodeposición de 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 el que la densidad de corriente catódica de entre 0.5 y 2 A/dm² se aplica durante un período de entre 0.5 y 5 segundos.

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

La invención ahora se explica con más detalle por medio de los siguientes ejemplos y figuras no limitantes. Los ejemplos 1 y 2 no son parte de la invención.

10 Ejemplo 1: Las láminas de hojalata fundida de flujo convencional, no pasivadas (grado y temple de acero comunes), con un peso de recubrimiento de estaño de 2.8 g de Sn/m² en ambos lados, primero se les dio un tratamiento previo electrolítico para minimizar el espesor de la capa de óxido de estaño. Esto se hizo sumergiendo las láminas 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
15 sumergieron en un electrolito de cromo trivalente mantenido a 50 °C compuesto por: 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 medido a 25 °C mediante la adición de ácido sulfúrico. Un recubrimiento de Cr-CrOx que contenía entre 21 - 25 mg de Cr/m² (medido por XRF) se depositó en la superficie aplicando una densidad de corriente catódica de 10 A/dm² durante aproximadamente 1 segundo, usando un ánodo de titanio platinado como
20 contraelectrodo. Las muestras así producidas mostraron un aspecto metálico brillante.

En el estudio de la acción pasivante del recubrimiento fino de 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 de 80% de RH. La cantidad de óxido de estaño desarrollado en la superficie de la hojalata durante el almacenamiento se mide luego después de 2
25 semanas y 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 espesor de la capa de óxido de estaño se realiza mediante un método coulométrico, como se describe en S. C. Britton, "Tin vs corrosion", ITRI Publication No. 510 (1975), Chapter 4. La capa de óxido de estaño se reduce por 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 del potencial y la carga pasada para la
30 reducción completa (expresada como Culombio/m² o C/m²) sirve como una medida del espesor de la capa de óxido de estaño. Los resultados para la muestra según 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, esto es, denominada hojalata pasivada 311.

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

Almacenamiento a 40°C, 80% de RH	ETP-311 (ref)	ETP - Cr-CrOx según el ejemplo 1 (25 mg/m ² de Cr)
0 semanas	12	11
2 semanas	12	12
4 semanas	13	11

35 Los resultados muestran que la hojalata no pasivada tratada según 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 311 tradicional.

40 Ejemplo 2: Las láminas de hojalata fundida de flujo convencional, no pasivada (grado y temple de acero comunes), con un peso de recubrimiento de estaño de 2.8 g Sn/m² en ambos lados, primero se recibieron un tratamiento previo electrolítico para minimizar el espesor 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
45 sumergieron en un electrolito de cromo trivalente mantenido a 50 °C compuesto por: 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 medido a 25 °C mediante la adición de ácido sulfúrico. Un recubrimiento de Cr-CrOx que contiene entre 65 - 75 mg de Cr/m² (medido por XRF) se depositó sobre la superficie aplicando una densidad de corriente catódica de 15 A/dm² durante aproximadamente 1 segundo, usando un ánodo de titanio platinado como contraelectrodo. Todas las muestras así producidas mostraron un aspecto metálico brillante. En las figuras 1 y 2 se

muestra una imagen SEM típica, que muestra la deposición de granos muy finos de metal de cromo-óxido de cromo sobre la superficie de estaño.

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

Para analizar el rendimiento de la hojalata recubierta con cromo y óxido de cromo, se realizaron varias pruebas de esterilización para evaluar el rendimiento de la adherencia en húmedo sobre material plano y deformado. En total, se usaron 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 CH ₃ COOH	121	90
Cisteína	3.56 g/l de KH ₂ PO ₄ + 7.22 g/l de Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + 0.5 g/l de C ₃ H ₇ NO ₂ S·HCl·H ₂ O (en solución reguladora, pH=7)	121	90
Sal-Ácido	18.7 g/l de NaCl + 30 g/l de CH ₃ COOH	121	60
Ácido láctico	22.5 g/l de C ₃ H ₆ O ₃	121	60

10 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, incluido el rendimiento del material de referencia, que es el mismo material de hojalata que se pasivó con cromo hexavalente, esto es, la hojalata pasivada denominada 311.

15 La clasificación 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
Cúpula	Solución salina	2	1
	Ácido acético	3.5	1.5
	Cisteína	4.5	0.5
	Sal-Ácido	4	0.5
	Ácido láctico	3	2.5

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

Ejemplo 3: se trató una bobina de placa negra (grado y temple de acero común), que no contenía ningún recubrimiento metálico, 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 tira durante aproximadamente 10 segundos a través de una solución que contiene 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 tira se aplicó una densidad de corriente anódica de 1.3 A/dm². Después de enjuagar con agua desionizada, la tira 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 tira de acero se pasó a un tanque de galvanoplastia que contenía el electrolito basado en cromo trivalente mantenido a 50 °C. Este electrolito consistió en: 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 medido 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 tira, 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-óxido de cromo de 60 - 70 mg de Cr/m² (medido por XRF) sobre la superficie de la placa negra. Todas las muestras así producidas mostraron un aspecto metálico brillante. En las figuras 1 y 2 se muestra una imagen SEM típica, 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 tira recubierta se calentó posteriormente a temperaturas superiores al 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, usando una bobina de ECCS producida comercialmente.

Los materiales laminados se usaron para producir latas de DRD de alimentos estándar (211 x 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 según la invención como al ECCS comercial (~ 7 N/15 mm).

Las latas de 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 CH ₃ COOH	121	60
Cisteína	3.56 g/l de KH ₂ PO ₄ + 7.22 g/l de Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + 0.5 g/l de C ₃ H ₇ NO ₂ S·HCl·H ₂ O (en solución reguladora, 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, como se presentan en la tabla 5, muestran que el rendimiento de esterilización del material según 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 según la invención se puede usar en aplicaciones específicamente seleccionadas que implican la esterilización.

La clasificación de rendimiento está en una escala de 0 a 5, siendo 0 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.		

5 Ejemplo 4: una bobina de placa negra (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 de Cr-CrOx.

Las láminas cortadas de esta bobina se lacaron posteriormente, aplicando un sistema de laca epoxi-fenol disponible comercialmente (VitalureTM 345 supplied by AkzoNobel). Posteriormente, las láminas lacadas fueron deformadas localmente por el ahuecamiento de Erichsen.

10 Para analizar el rendimiento de la placa negra recubierta con óxido de cromo-cromo, se realizaron varias pruebas de esterilización para evaluar el rendimiento de la adherencia en húmedo en material plano y deformado. En total, se usaron 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 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 reguladora, pH=7)	130	60
Sal-Ácido	18.7 g/l de NaCl + 30 g/l de CH ₃ COOH	121	60
Ácido láctico	22.5 g/l C ₃ H ₆ O ₃	100	30

15 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. La clasificación de rendimiento está en una escala desde 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

Cúpula	Solución salina	0	0
	Ácido acético	5	4
	Cisteína	0	0
	Sal-Ácido	0	0
	Ácido láctico	0	0

Los inventores encontraron que el material de placa negra recubierto con Cr-CrOx fabricado según la invención se comportaba de manera consistente similar al ECCS convencional.

Breve descripción de los dibujos:

- 5 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 placa negra.
- La figura 3 muestra una visión general de diversas aplicaciones de embalaje. En el eje X están los grados de acero de embalaje, y en el eje Y se muestra un intervalo de espesor típico para estas aplicaciones para las cuales se podría usar el sustrato de acero de embalaje según la invención.
- 10 La figura 4 muestra dónde se grafica 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. Procedimiento de producción de un sustrato de acero recubierto para aplicaciones de embalaje mediante el depósito de un recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo sobre el sustrato para aplicaciones de embalaje que contienen
- 5 1. una placa negra de acero para embalaje reducida simple o doble recocida por recristalización, o
2. una placa negra recocida de recuperación y laminada en frío,
- que comprende depositar electrolíticamente sobre dicho sustrato, dicho recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo en una sola etapa del procedimiento a partir de una solución de enchapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal potenciadora de la conductividad opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional, al que se añade opcionalmente un ácido o una base para ajustar el
- 10 pH, en el que la solución de enchapado no contiene un agente regulador, y en el que se está aplicando una densidad de corriente catódica suficientemente alta para depositar el metal de cromo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal potenciadora de la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro.
- 15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que las especies catiónicas en el agente quelante, la sal potenciadora de la conductividad y el despolarizador son potasio.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la deposición electrolítica deposita una capa de metal de cromo-óxido de cromo sobre la placa negra 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.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la deposición electrolítica deposita una capa de metal de cromo - óxido de cromo sobre la placa negra que contiene un contenido total de cromo de al menos 20 mg/m² y como máximo 140 mg/m², preferiblemente como máximo 110 mg/m².
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sustrato recubierto está provisto además en uno o ambos lados de un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable mediante una etapa de lacado, o una capa única termoplástica, un polímero termoplástico multicapa mediante una etapa de laminación de película o una etapa de extrusión directa, preferiblemente en el que el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más
- 25 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 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el recubrimiento orgánico consiste en un recubrimiento de polímero termoplástico de una o múltiples capas, en el que el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden poliéster y/o copolímeros del mismo y/o mezclas de los mismos.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sustrato recubierto está provisto además de un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se elige un ánodo que reduce o elimina la oxidación de los iones Cr(III) a iones Cr(VI) durante la etapa de enchapado, tal como un ánodo de difusión de gas de hidrógeno.
- 40 10. Sustrato de acero recubierto para aplicaciones de embalaje que contiene
1. una placa negra de acero para embalaje reducida simple o doble recocida por recristalización, o
2. una placa negra recocida de recuperación y laminada en frío,
- 45 en el que uno o ambos lados del sustrato están recubiertos con una capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo producida en una sola etapa del procedimiento a partir de un procedimiento de galvanoplastia de cromo trivalente a partir de una solución de enchapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal potenciadora de la conductividad opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional, al que se añade opcionalmente un ácido o base para ajustar el pH, en el que la solución de enchapado no contiene un agente regulador, en el que se aplica una densidad de corriente catódica suficientemente
- 50 alta para depositar el metal de cromo,

- 5 en el que la capa de metal de cromo - óxido de cromo contiene un contenido de cromo de al menos 40 mg/m², y un contenido total de cromo de como máximo 140 mg/m², en el que la capa de Cr-CrOx consiste en una mezcla de óxido de Cr y metal de Cr y en el que el óxido de Cr no está presente como una capa distinta en la superficie más externa, sino que se mezcla a través de la capa de Cr-CrOx, y en el que el recubrimiento de Cr-CrOx se aplica directamente sobre el sustrato de acero de embalaje de placa negra.
11. Sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje según la reivindicación 10, en el que la capa de metal de cromo-óxido de cromo contiene un contenido de cromo de al menos 60 mg/m².
- 10 12. Sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje según la reivindicación 10 u 11, en el que el sustrato recubierto está provisto además de un recubrimiento orgánico que consiste en un recubrimiento termoplástico de capa única, o en un recubrimiento de polímero termoplástico multicapa, preferiblemente en el que el recubrimiento de polímero 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 fluorocarbonadas, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados.
- 15 13. Sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el recubrimiento orgánico consiste en un recubrimiento de polímero termoplástico de una o varias capas, en el que el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden poliéster y/o copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos.
- 20 14. Sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje según la reivindicación 10 u 11, en el que el sustrato recubierto está provisto además de un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable.
15. Sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el metal de cromo
- la capa de óxido de cromo contiene un contenido total de cromo de, como máximo, 110 mg/m².
- 25

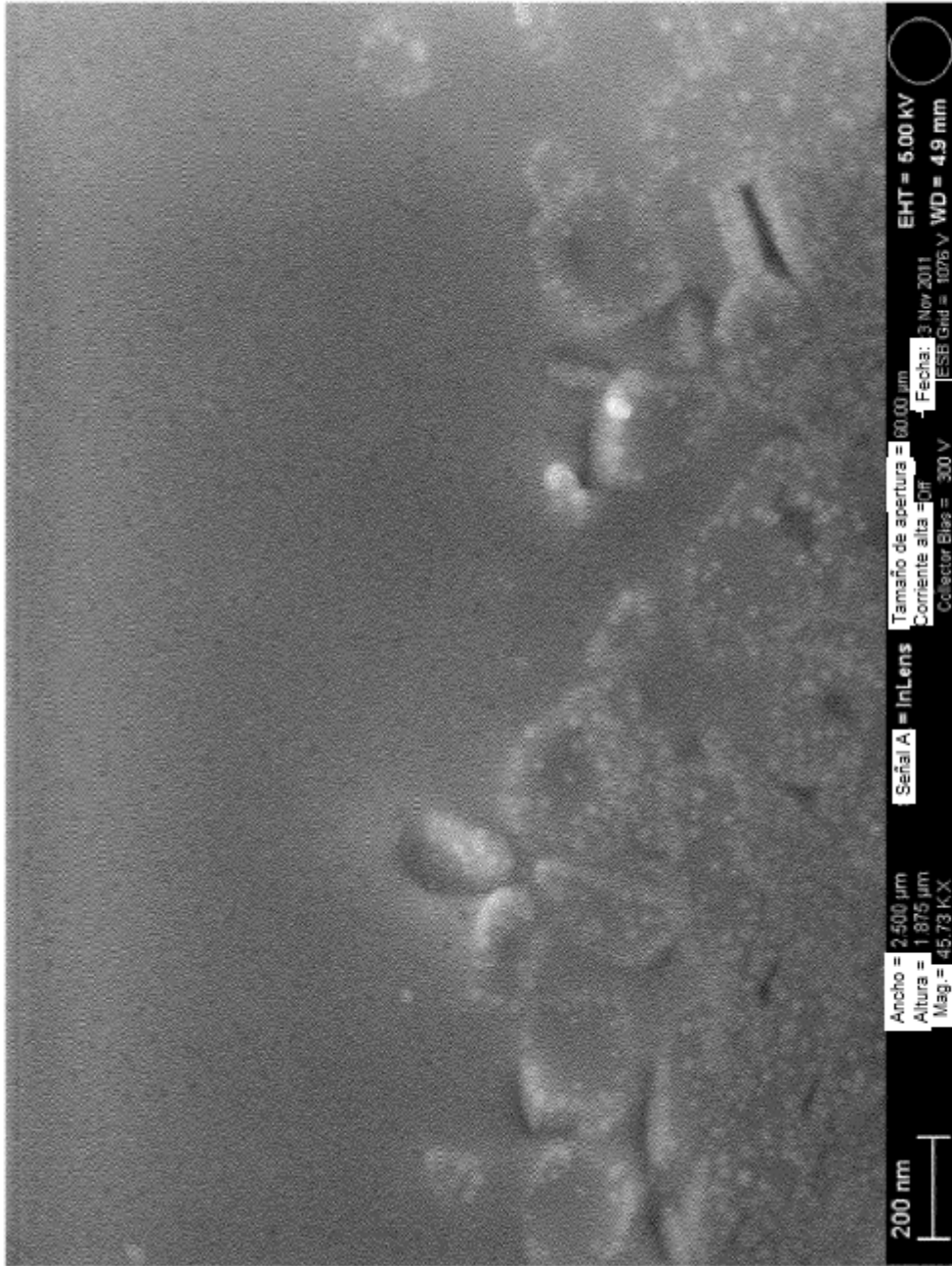


Figura 1

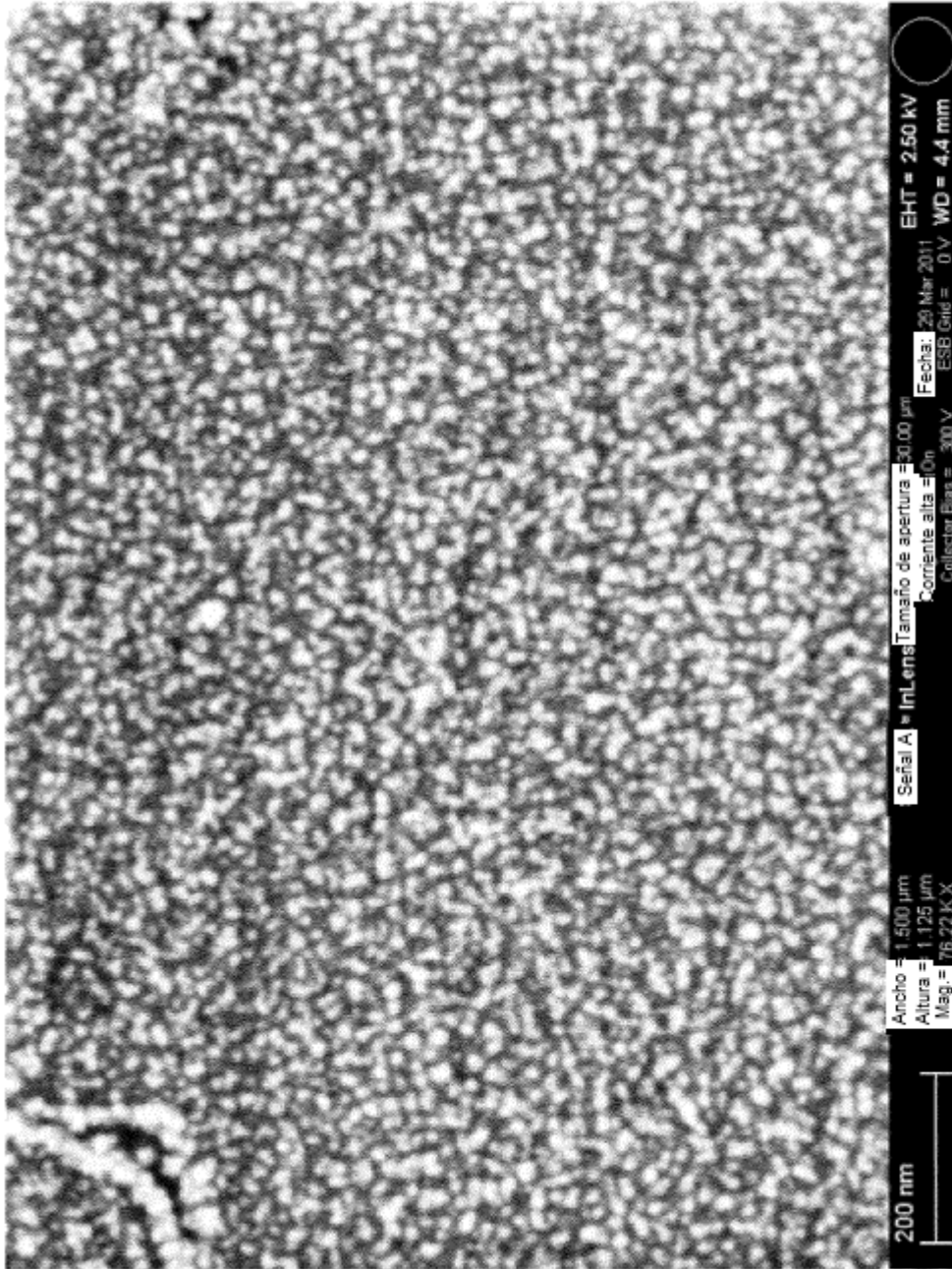


Figura 2

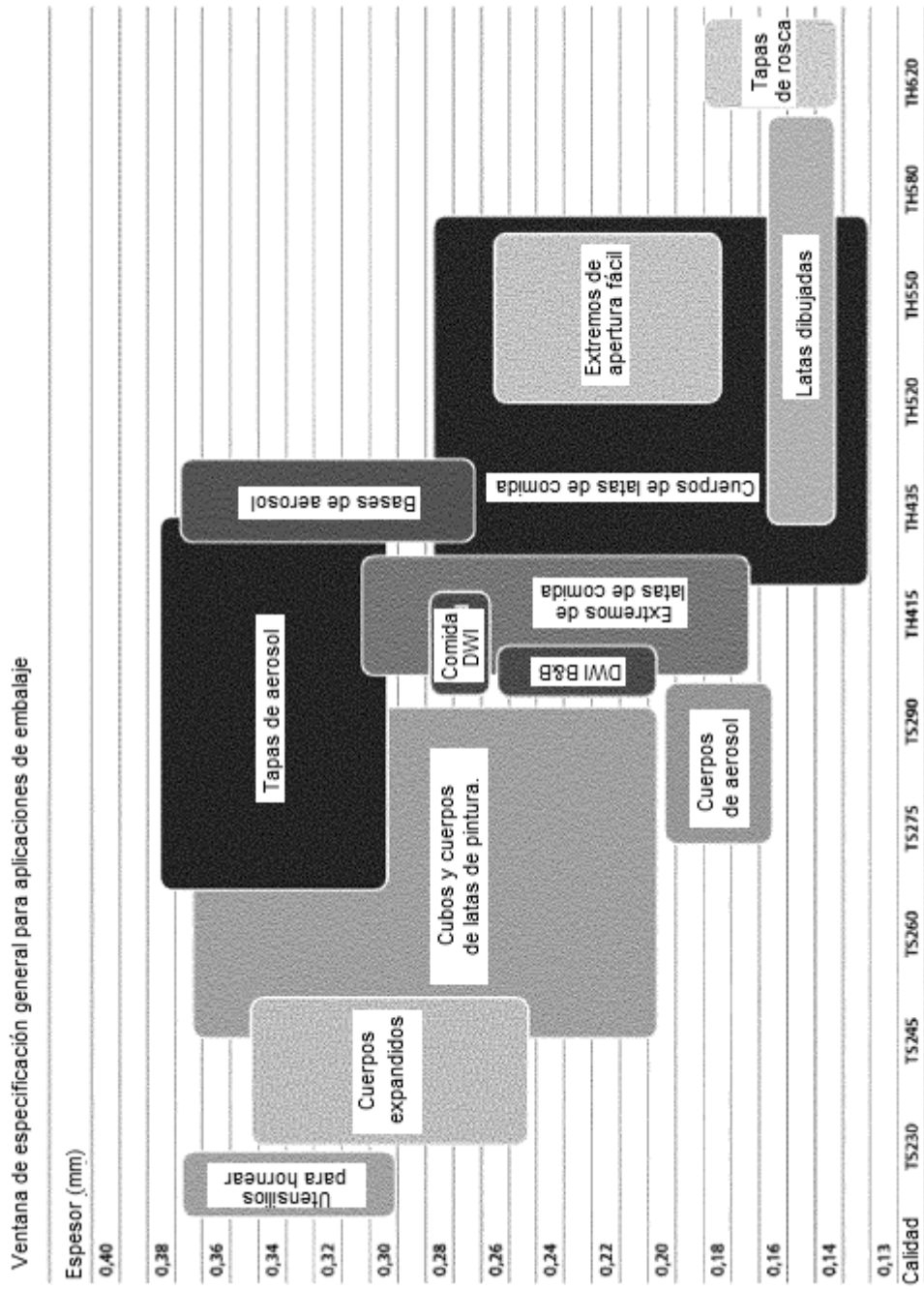


Figura 3

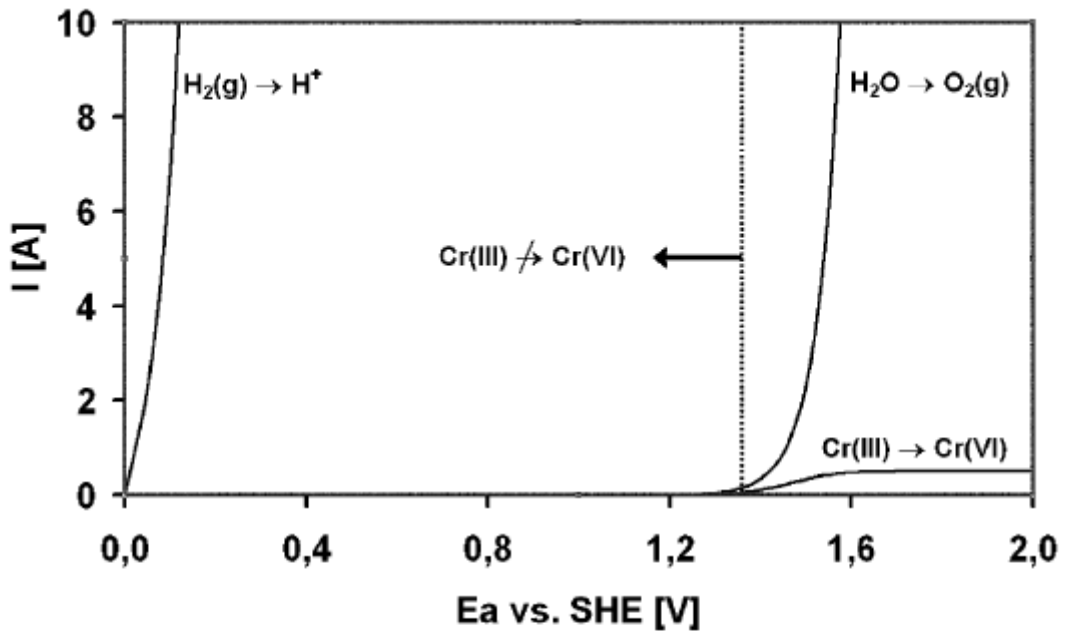


Figura 4

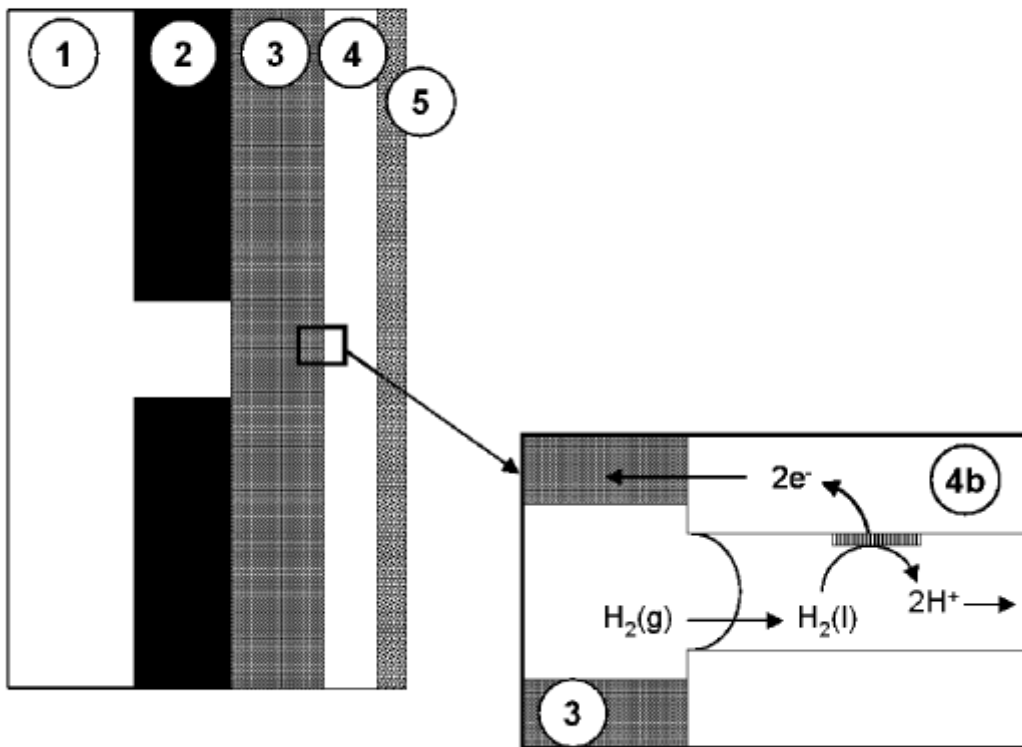


Figura 5