

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 237**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

C25D 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2017** **E 17162054 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2022** **EP 3378973**

54 Título: **Método para fabricación de placa negra recubierta con cromo-óxido de cromo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH
y
WITTEBROOD, ADRIANUS JACOBUS

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 927 237 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 fabricación de placa negra recubierta con cromo-óxido de cromo

Esta invención se refiere a un método para galvanizar una tira de acero sin enchapado con una capa de recubrimiento y una mejora del mismo.

- 5 En el enchapado continuo de flejes de acero, se proporciona una tira de acero laminado en frío que normalmente se recose después del laminado en frío para ablandar el acero mediante recocido de recristalización o recocido de recuperación. Después del recocido y antes del enchapado, la tira de acero se limpia primero para eliminar el aceite y otros contaminantes de la superficie. Después de la etapa de limpieza, la tira de acero se decapa en una solución de ácido sulfúrico o clorhídrico para eliminar la película de óxido. Entre las diferentes etapas de tratamiento, la tira de
- 10 acero siempre se enjuaga con agua desionizada para evitar la contaminación de la solución utilizada para la siguiente etapa de tratamiento con solución de la etapa de tratamiento anterior. En consecuencia, la tira de acero se enjuaga a fondo después de la etapa de decapado. Durante el enjuague y el transporte de la tira de acero a la sección de enchapado, se forma instantáneamente una fina capa de óxido fresca sobre la superficie de acero desnuda y es necesario protegerla rápidamente.
- 15 Uno de tales procesos utilizados en la galvanoplastia se llama electrodeposición. La parte a recubrir (la tira de acero) es el cátodo del circuito. El ánodo del circuito puede ser del metal con que se va a recubrir la pieza (ánodo de disolución, tal como los que se utilizan en el estañado convencional) o de un ánodo dimensionalmente estable (que no se disuelve durante el enchapado). El ánodo y el cátodo se sumergen en una solución electrolítica que contiene iones del metal que se depositará sobre el sustrato de placa negra.
- 20 La placa negra es un producto de fundición de estaño que (todavía) no ha recibido ningún recubrimiento metálico durante la producción. Es el material básico para la producción de otros productos de molienda de estaño. La placa negra puede ser de reducción simple (SR) totalmente dura o recocida (recocido de recuperación o recocido de recristalización) o de reducción doble (DR), en cuyo caso ha sido sometida a una segunda reducción por laminación en frío después del recocido. La placa negra SR o DR normalmente se proporciona en forma de tira enrollada y es el
- 25 material de partida sin recubrir para el proceso de recubrimiento de acuerdo con la invención. La Figura 1 resume esquemáticamente las etapas del proceso para obtener el producto recubierto, partiendo de una tira laminada en caliente. Antes del laminado en frío, la tira laminada en caliente normalmente se decapa (no se muestra) para eliminar el óxido de laminación en caliente y se limpia (no se muestra) para eliminar cualquier contaminante de la tira.
- 30 En la producción de aceros para embalaje con un recubrimiento de cromo galvanizado a partir de una solución electrolítica que comprende un compuesto de cromo trivalente sobre una tira de acero sin recubrimiento (placa negra), como se divulga en el documento WO2014202316-A1, ocurre ocasionalmente que a velocidades de línea más bajas, el producto recubierto resultante tiene un aspecto rayado. Aunque las rayas son muy tenues y no se pueden detectar con XPS y/o SEM, son visibles a simple vista. El patrón parece ser aún más visible cuando se aplica un recubrimiento de laca transparente (recubrimiento termoendurecible) o un recubrimiento de polímero (recubrimiento termoplástico)
- 35 sobre el producto recubierto. Aunque el producto recubierto se comporta igual de bien en términos de desempeño frente a la corrosión, capacidad de recubrimiento, adherencia del recubrimiento de laca o recubrimiento de polímero al producto recubierto y el rendimiento de fabricación de latas del producto recubierto, no se han observado efectos adversos de la presencia de las tiras, la apariencia de rayas se considera menos atractiva visualmente y, por lo tanto, no deseada.
- 40 El objetivo de la invención es mejorar el aspecto superficial de un recubrimiento de cromo galvanizado a partir de una solución electrolítica que comprende un compuesto de cromo trivalente sobre una tira de acero sin recubrir (placa negra).
- El objetivo se alcanza con un método para fabricar una placa negra recubierta con metal de cromo - óxido de cromo depositando electrolíticamente el recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo sobre una placa negra en una
- 45 línea continua de enchapado de alta velocidad que opera a una velocidad de la línea de al menos 50 m/min desde una solución de electrolito que comprende un compuesto de cromo trivalente, donde la solución de electrolito está libre de iones de cloruro y libre de un agente de tamponamiento de ácido bórico, el sustrato eléctricamente conductor actúa como un cátodo y un ánodo que comprende un recubrimiento catalítico de óxido de iridio o un óxido de metal mixto para reducir o eliminar la oxidación de iones de Cr^{3+} a iones de Cr^{6+} , donde la solución electrolítica contiene como máximo iones de Cr^{3+} 250 mM, un agente complejante en una relación molar (agente complejante/ Cr^{3+}) de al
- 50 menos 1:1 y como máximo 2.5:1, donde el agente complejante es formiato (HCOO^-), 210 a 2800 mM de sulfato de sodio (Na_2SO_4), un pH de entre 1.5 y 3.0 medido a 25 °C, y donde la temperatura de enchapado está entre 30 y 70 °C.
- Las realizaciones preferibles se proporcionan en las reivindicaciones dependientes. En aras de la claridad, se indica
- 55 que 1 mM significa 1 milimol/l.
- En primer lugar, se observa que el proceso, en una realización no de acuerdo con la invención, es igualmente aplicable para proporcionar un recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo sobre otros sustratos metálicos tales como tiras de acero niquelado.

En segundo lugar, si el pH de la solución electrolítica se vuelve demasiado alto o demasiado bajo, se puede agregar ácido sulfúrico o hidróxido de sodio para ajustar el pH a un valor dentro del intervalo deseado. También pueden usarse diferentes ácidos o bases, pero en vista de la composición química del baño son preferibles el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio.

- 5 En tercer lugar, como placa negra se puede utilizar cualquier grado de acero adecuado para producir acero para embalaje. A modo de ejemplo, pero sin pretender limitarse a esto, se hace referencia a los grados de acero para aplicaciones de embalaje en el documento EN10202:2001.

Una apariencia rayada de una superficie depositada generalmente se asocia con cierta falta de homogeneidad en el proceso de galvanoplastia. Una diferencia local en la cobertura o diferencias locales en la composición de la capa de recubrimiento pueden ser la causa de la apariencia rayada. Sería obvio para el experto en la materia intentar resolver este problema aumentando la cantidad de material depositado aumentando la cantidad de iones metálicos en el electrolito o aumentando la densidad de corriente. El documento WO2014202316-A1 divulga un electrolito de Cr^{3+} utilizando 120 g/l (= 385 mM) de sulfato básico de cromo (III). Esto resultó en la superficie rayada antes mencionada bajo algunas condiciones, tal como una velocidad de la línea baja. Sorprendentemente, los inventores encontraron que al aumentar el contenido de cromo (III) en el electrolito, la apariencia de la tira recubierta empeoró y que la apariencia de rayas persistió. Sorprendentemente y en contra de la intuición, los inventores encontraron que la disminución de la cantidad de iones metálicos en el electrolito dio como resultado una disminución de la superficie rayada y que la superficie se volvió uniforme y brillante cuando se depositó el recubrimiento de acuerdo con el proceso de la invención.

- 20 El documento WO2014202314-A1 divulga electrolitos de Cr^{3+} que comprenden entre 80 y 200 g/l de sulfato de cromo (III).

La reducción del pH del electrolito también pareció tener un efecto beneficioso sobre el aspecto superficial del producto recubierto. Esto también es contrario a la intuición, porque un pH más bajo disminuye la eficiencia de este proceso de enchapado en particular. Cuanto mayor sea el pH del electrolito, menor será la densidad de corriente necesaria para depositar una determinada cantidad de cromo. Un aumento de 2.7 a 2.85 ya da como resultado un aumento considerable en la densidad de corriente requerida para un cierto espesor de enchapado (expresado en mg/m^2). Este efecto es independiente de la velocidad de la línea, aunque la magnitud de la densidad de corriente requerida para un cierto espesor de recubrimiento aumenta al aumentar la velocidad de la línea. Entonces, también a velocidades de línea más altas, un pH más bajo da como resultado un proceso de enchapado menos eficiente. Y, la reducción del pH tiene un efecto positivo sobre la apariencia de la placa negra recubierta en la que la apariencia rayada está ausente.

El efecto de un menor contenido de cromo en la solución electrolítica se muestra en la Figura 2. Cuanto menor sea el contenido de cromo, menor será la densidad de corriente necesaria para un cierto espesor de enchapado.

En una realización preferida, el agente complejante se agrega a la solución electrolítica como formiato de sodio (HCOONa).

- 35 En una realización donde los iones de Cr^{3+} son proporcionados por una sal de cromo (III) soluble en agua y en donde la sal de cromo (III) soluble en agua es preferiblemente una o más de las siguientes sales de cromo (III) solubles en agua:

- sulfato de cromo (III) básico
- formiato de cromo (III)
- oxalato de cromo (III)
- acetato de cromo (III).

Se ha demostrado que estas sales funcionan bien en el electrolito de acuerdo con lo reivindicado. El uso de sulfato de cromo (III) básico y/o formiato de cromo (III) es preferible desde el punto de vista de mantener la química del baño lo más simple posible. La adición de estos compuestos no introduce tipos de iones adicionales al electrolito. El uso de oxalato de cromo (III) y/o acetato de cromo (III) en lugar de, o además de, formiato de cromo (III) puede ser deseable si se necesita un agente complejante diferente.

En una realización, la solución de electrolito contiene como máximo 225 mM de iones de Cr^{3+} y/o al menos 100 mM de iones de Cr^{3+} , preferiblemente al menos 125 mM de iones de Cr^{3+} . Este intervalo preferido proporciona buenos resultados.

- 50 En una realización, el pH de la solución electrolítica es como máximo 2.8, preferiblemente como máximo 2.6 o 2.4, más preferiblemente como máximo 2.2. Aunque el pH más bajo da como resultado un proceso de enchapado menos eficiente, la calidad de la superficie mejora mucho ya que no muestra rayas.

La relación molar de formiato/ Cr^{3+} es como máximo de 2.5:1. El ion formiato es necesario como agente complejante y la proporción como máximo de 2.5:1 ha demostrado ser suficiente en la mayoría de los casos. Preferiblemente, la relación molar es como máximo de 2.0:1, más preferiblemente de 1.75:1. Preferiblemente, la relación molar es al menos de 1.1:1, más preferiblemente 1.25:1.

En una realización, la solución electrolítica contiene al menos 75 mM y/o como máximo 600 mM de formiato de sodio. Cuando se usa solo formiato de sodio como la adición de formiato, y no formiato de cromo (III) como sal de cromo soluble en agua, entonces se debe agregar al menos 75 mM, preferiblemente al menos 100 mM e incluso más preferiblemente 200 mM. El máximo es preferiblemente como máximo 600 mM de formiato de sodio. Si también se

añade formiato de cromo (III) a la solución electrolítica como la sal de cromo soluble en agua, entonces el formiato añadido de esta manera necesita restarse de las adiciones de formiato de sodio como se indicó anteriormente. Por ejemplo, si se añaden 50 mM de formiato como formiato de cromo (III), entonces los valores para el formiato de sodio llegan a ser al menos 25 mM, preferiblemente al menos 50 mM e incluso más preferiblemente 150 mM. El máximo es preferiblemente como máximo 550 mM de formiato de sodio.

La solución electrolítica contiene al menos 210 mM y/o como máximo 845 mM de sulfato de sodio.

En una realización preferida, la temperatura de enchapado es de al menos 40 °C, preferiblemente de al menos 50 °C, más preferiblemente de al menos 55 °C.

En una realización, la velocidad de la línea de enchapado es de al menos 100 m/min, más preferiblemente de al menos 200 m/min.

En una realización, la placa negra recubierta se recubre adicionalmente en uno o ambos lados mediante una etapa de laminación de película o una etapa de extrusión directa, con un recubrimiento orgánico que consta de una sola capa termoplástica o un polímero termoplástico multicapa, preferiblemente donde el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden resinas termoplásticas 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 copolímeros de los mismos; y/o mezclas de los mismos.

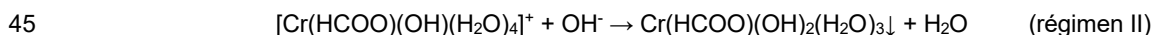
La placa negra provista de un recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo obtenida mediante el proceso de acuerdo con la invención tiene un recubrimiento brillante, es brillante y no muestra apariencia rayada. En un aspecto que no está de acuerdo con la invención, la placa negra recubierta con metal de cromo - óxido de cromo que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con la invención se usa en un proceso para producir recipientes para fines de embalaje.

Ejemplo

Se preparó un electrolito con una concentración de formiato de sodio de 20 g/l (294 mM), una concentración de sulfato de sodio de 80 g/l (563 mM) y un pH de 2.6, 2.15 y 2.0, y una concentración de cromo de 10 g/l (192 mM). La relación de formiato/Cr³⁺ = 1.53. En cada uno de estos valores de pH, la apariencia no es rayada, obteniéndose la mejor apariencia con los valores de pH más bajos. Se obtuvieron superficies brillantes y sin rayas a velocidades de línea de 100 y 200 m/min o superiores.

Además de la mejora de la apariencia de la superficie por la reducción del pH, existen ventajas adicionales como resultado de un menor contenido de Cr³⁺ en comparación con el documento WO2014202316-A1 del estado de la técnica (Cr³⁺ = 385 mM, pH 2.6). La mayor eficiencia de corriente ya se ha mencionado y se muestra en la Figura 2. Además, debido a las concentraciones más bajas en el electrolito, también se reducirá el grado de pérdidas por arrastre. También se cree que se reduce la formación de bordes, y es probable que el menor contenido de sulfato del electrolito dé como resultado un menor contenido de sulfato en la capa de recubrimiento depositada, lo que es beneficioso para la adherencia de la laca.

Se supone que el mecanismo de deposición de la capa de cromo de la solución de electrolito de acuerdo con la invención se basa en una desprotonación rápida y gradual de los ligandos de agua en el ión complejo Cr³⁺ - formiato inducida por un aumento del pH superficial como resultado de la evolución de hidrógeno (2H⁺ + 2e⁻ → H₂(g)) (Véanse las Figuras 3 y 4):



En el régimen II (véase la Figura 4), se deposita sobre el sustrato de acero un recubrimiento mixto de Cr-metal-carburo-óxido. En el régimen I no hay deposición de cromo, y en el régimen III la cantidad de cromo depositado cae bruscamente.

La densidad de corriente a la que se obtienen el peso y la composición deseados del recubrimiento de cromo depende de la composición del electrolito, el pH, la temperatura y la tasa de transferencia de masa (velocidad de la tira en el caso de una línea de enchapado para la tira). En la práctica, la densidad de corriente óptima no es un valor discreto, sino un intervalo de valores restringido por un límite inferior y superior. Este intervalo de densidad de corriente se denomina 'ventana de enchapado'. Dentro de la ventana de enchapado, las propiedades de recubrimiento se

encuentran dentro de ciertas especificaciones. Desde una perspectiva operativa, se desea una gran ventana de enchapado porque simplifica el control del proceso.

Se realizaron experimentos (no de acuerdo con la invención) para investigar la influencia de la concentración de cromo y formiato en la ventana de enchapado.

5

Tabla 1: Experimentos RCE

Solución electrolítica	I		II		III	
	g L ⁻¹	M	g L ⁻¹	M	g L ⁻¹	M
sulfato	127.0	1.322	140.0	1.457	170.0	1.770
TOC	7.8	0.649	7.8	0.649	9.2	0.766
Cr	18.1	0.349	21.2	0.408	24,9	0.479
Fe	0.6	0.011	0.7	0.012	0.6	0.010
Na	49.8	2.164	58.0	2.523	61.1	2.658
sulfato de cromo (III) básico CrOH ₂ SO ₄	57.6	0.349	67.3	0.408	79.0	0.479
formiato de sodio HCOONa	44.2	0.649	44.2	0.649	52.1	0.766
sulfato de sodio Na ₂ SO ₄	107.6	0.758	133.1	0.937	134.4	0.946
relación molar de formiato/Cr ³⁺	1.86		1.59		1.60	
pH	2.8		2.8		2.8	
TOC = Carbono orgánico total						

Para los experimentos de electrodeposición se eligen ánodos de titanio que comprenden un recubrimiento catalítico o un óxido metálico mixto de óxido de iridio y óxido de tantalio. La velocidad de rotación del RCE se mantuvo constante a 776 RPM ($\Omega^{0.7} = 6.0 \text{ s}^{0.7}$). El sustrato era un material de placa negra laminado en frío de 0.183 mm de espesor y las dimensiones del cilindro eran 113.3 mm x $\varnothing$ 73 mm. Los cilindros se limpiaron y activaron en las siguientes condiciones antes del enchapado.

10

Tabla 2: Pretratamiento del sustrato

	etapa 1	etapa 2
	limpieza	activación
composición de la solución	50 ml·l ⁻¹ de Chela Clean KC-25H	25 g·l ⁻¹ de H ₂ SO ₄
temperatura (°C)	60	25
densidad de corriente (A·dm ⁻²)	+1.5 (anódica)	0 (inmersión)
Tiempo (s)	60	1.5

En la Figura 2 se dan los resultados de los ensayos de recubrimiento con estas composiciones.

15

En una realización preferida, se proporciona un recubrimiento orgánico en una o ambas caras del sustrato de placa negra recubierto con cromo metálico - óxido de cromo. Se descubrió que los recubrimientos orgánicos se podían aplicar fácilmente sobre el recubrimiento de cromo-óxido de cromo, que a su vez actúa como una capa de pasivación para proteger el sustrato eléctricamente conductor. El recubrimiento de cromo-óxido de cromo también exhibió una buena adherencia al recubrimiento orgánico aplicado posteriormente. El recubrimiento orgánico se puede proporcionar como una laca o como un recubrimiento de polímero termoplástico. Preferiblemente, el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas de resinas termoplásticas 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:

20

25

- El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Los ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, etc. Se pueden usar juntos más de dos tipos de ácido dicarboxílico o glicol.
- Las poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.

30

- 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, las denominadas nailon 6, nailon 66, nailon 46, nailon 610 y nailon 11.
- El cloruro de polivinilo incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo con etileno o acetato de vinilo.
- Las resinas de fluorocarbono incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno monoclorado trifluorado, resina de 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 modificados y acetatos de viniletileno modificados.

Se pueden utilizar mezclas de dos o más resinas. Además, la resina se puede mezclar con antioxidantes, estabilizadores de calor, absorbentes de UV, plastificantes, pigmentos, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de liberación, agentes antibloqueantes, etc. Se ha demostrado que el uso de tales sistemas de recubrimiento de polímeros termoplásticos proporciona excelente rendimiento en la fabricación de latas y el uso de la lata, tal como la vida útil.

El proceso de aplicación del recubrimiento de polímero termoplástico se realiza preferiblemente laminando una película de polímero sobre la placa negra recubierta por medio de recubrimiento por extrusión y laminación, donde una resina de polímero se funde y se forma en una película caliente delgada, que se recubre sobre el sustrato en movimiento. Luego, el sustrato recubierto suele pasar entre un conjunto de rodillos que giran en sentido contrario, que presionan el recubrimiento sobre el sustrato para garantizar un contacto y una adhesión completos. La alternativa es la laminación de película, en la que se suministra una película del polímero y se recubre sobre un sustrato calentado y se presiona sobre el sustrato mediante y entre un conjunto de rodillos que giran en sentido contrario para garantizar un contacto y una adhesión completos.

A continuación se explicará la invención por medio de las siguientes figuras no limitativas.

Figura 1: Ruta de proceso esquemática del material de partida para el proceso de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Figura 2: Curva de depósito en función de i (A/dm^2) para soluciones electrolíticas con una concentración diferente de cromo (III) (18.1 g/l = 349 mM, 21.2 g/l = 408 mM, 24,9 g/l = 479 mM).

Figura 3: Principio esquemático del mecanismo de depósito de cromo

Figura 4: Peso del recubrimiento de cromo en función de la densidad de corriente que muestra los 3 regímenes de deposición diferentes.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar una placa negra recubierta con óxido de cromo y metal cromo depositando electrolíticamente el recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo sobre una placa negra en una línea de enchapado de alta velocidad continua que funciona a una velocidad de la línea de al menos 50 m/min a partir de una solución electrolítica que comprende un compuesto de cromo trivalente, donde la solución de electrolito está libre de iones de cloruro y de un agente amortiguador de ácido bórico, el sustrato eléctricamente conductor actúa como un cátodo y un ánodo que comprende un recubrimiento catalítico de óxido de iridio o un óxido de metal mixto para reducir o eliminar la oxidación de iones de Cr^{3+} a iones de Cr^{6+} , donde la solución electrolítica contiene como máximo 250 mM de iones de Cr^{3+} , un agente complejante a una relación molar

$$\left(\frac{\text{agente complejante}}{\text{Cr}^{3+}} \right)$$
 de al menos 1:1 y como máximo 2.5:1, donde el agente complejante es formiato (HCOO^-), 210 a 2800 mM de sulfato de sodio (Na_2SO_4), un pH de entre 1.5 y 3.0 medido a 25 °C, y donde la temperatura de enchapado está entre 30 y 70 °C.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente complejante se añade a la solución electrolítica como formiato de sodio (HCOONa).
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, donde los iones de Cr^{3+} son proporcionados por una sal de cromo (III) soluble en agua y en donde la sal de cromo (III) soluble en agua es preferiblemente una o más de las siguientes sales de cromo (III) solubles en agua:
 - sulfato de cromo (III) básico
 - formiato de cromo (III)
 - oxalato de cromo (III)
 - acetato de cromo (III).
4. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la solución electrolítica contiene como máximo 225 mM de iones de Cr^{3+} , y/o al menos 100 mM de iones de Cr^{3+} , preferiblemente al menos 125 mM de iones de Cr^{3+} .
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el pH de la solución electrolítica es como máximo 2.8, preferiblemente como máximo 2.6, más preferiblemente como máximo 2.2.
6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar formiato/ Cr^{3+} es como máximo 2.0:1.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución electrolítica contiene al menos 75 mM y/o como máximo 600 mM de formiato de sodio.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución electrolítica contiene como máximo 845 mM de sulfato de sodio.
9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de enchapado es de al menos 40 °C, preferiblemente de al menos 50 °C, más preferiblemente de al menos 55 °C.
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la velocidad de la línea de la línea de enchapado es de al menos 100 m/min.
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la placa negra recubierta se recubre adicionalmente en uno o ambos lados mediante una etapa de laminación de película o una etapa de extrusión directa, con un recubrimiento orgánico que consiste en una sola capa termoplástica o un polímero termoplástico multicapa.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, preferiblemente donde 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 de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o copolímeros de los mismos; y/o mezclas de los mismos.
13. Método de acuerdo con la reivindicación 11, donde el recubrimiento de polímero termoplástico en uno o ambos lados de la placa negra recubierta es un sistema de recubrimiento multicapa, comprendiendo dicho sistema de recubrimiento al menos una capa de adhesión para adherirse a la placa negra recubierta, una capa superficial y una capa gruesa entre la capa de adhesión y la capa superficial, donde las capas del sistema de recubrimiento multicapa comprenden o consisten en poliésteres, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con IPA, tereftalato de polietileno modificado con CHDM, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, o copolímeros o mezclas de los mismos.

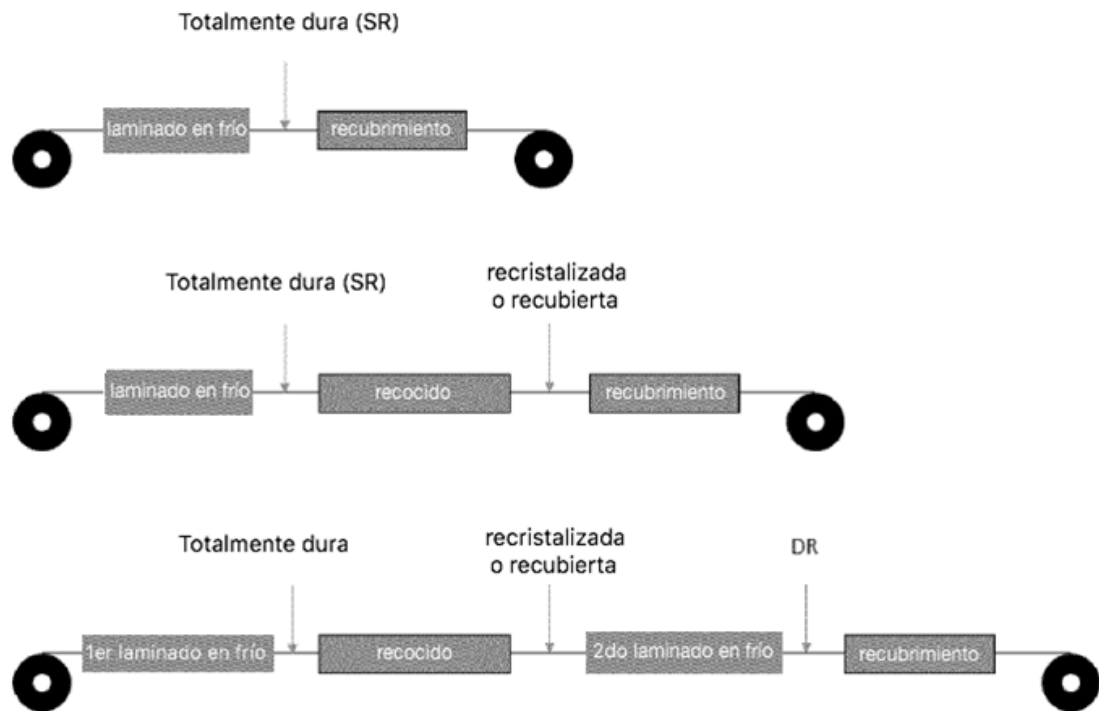


FIGURA 1

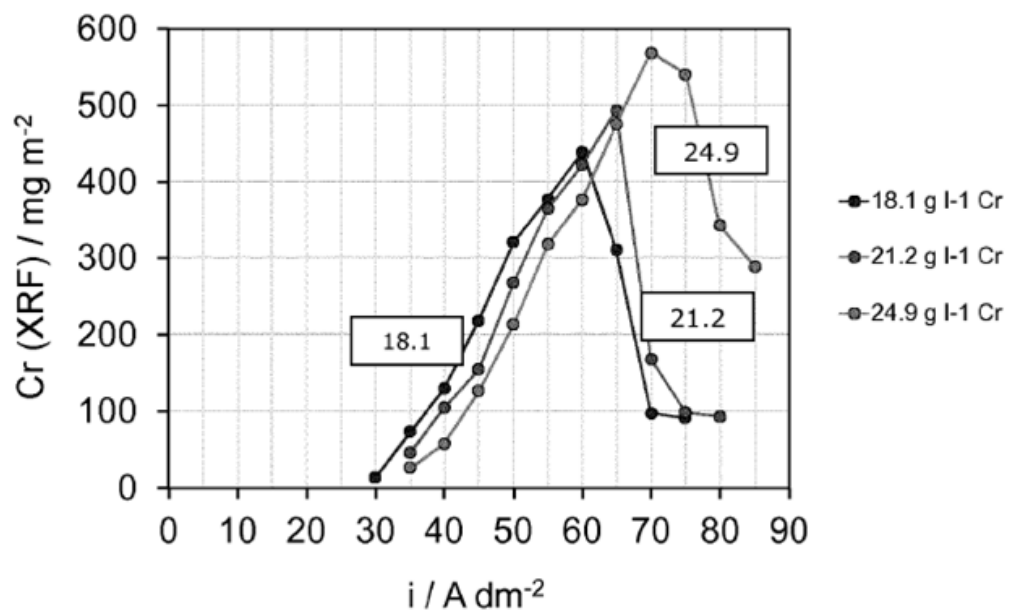


FIGURA 2

equilibrio pH < 2.8	régimen I	régimen II	régimen III
$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{3+} - \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{H} \end{array} \right]^{2+}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}^- \quad \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{3+} - \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{H} \end{array} \right]^+$	$\left[\begin{array}{c} \text{HO}^- \quad \text{OH}^- \quad \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{3+} - \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{H} \end{array} \right]^0$	$\left[\begin{array}{c} \text{HO}^- \quad \text{OH}^- \quad \text{OH}^- \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{3+} - \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{H} \end{array} \right]^-$

Ref. Electrochim. Acta, **213** (2016) 194 – 200.

FIGURA 3

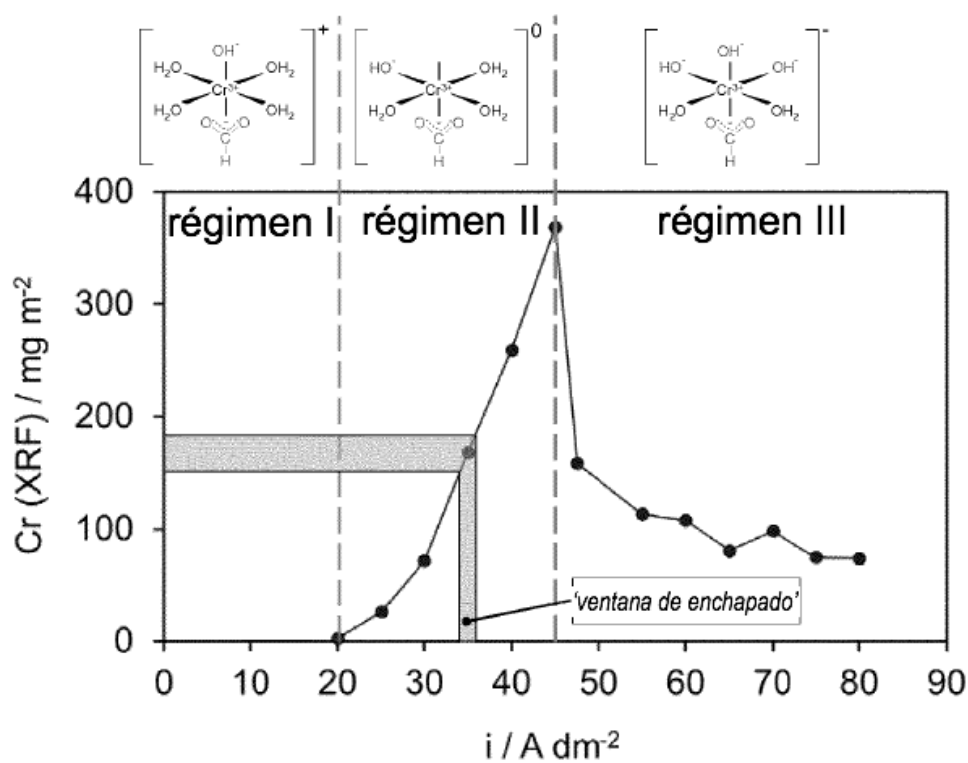


FIGURA 4