

335103



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de FUJI MANUFACTURING COMPANY LIMITED y TAHEI ASADA, entidad y de nacionalidad japonesa, respectivamente, domiciliados la primera en 135 Nakamara-ko, Kawasaki y el segundo - en 14-5, Okamoto Aza Shoya, Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kobe, respectivamente, ambos en Japón, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR RECUBRIMIENTOS PROTECTORES COLOREADOS SOBRE ARTICULOS DE ALUMINIO".

El presente invento se refiere a un procedimiento para producir recubrimiento coloreados sobre aluminio, y más particularmente se refiere a la producción de recubrimientos coloreados inorgánicos sobre artículos de aluminio. Se entenderá que las referencias al "aluminio" en esta memoria incluyen -- aluminio de pureza comercial ordinaria y aleaciones a base de aluminio que son apropiadas para tratamientos convencionales de anodizado. El término "artículo de aluminio" tal como se utiliza aquí, se pretende que incluya productos semiacabados, tales como chapa de aluminio enrollada y secciones extruidas



de aluminio.

5 El presente invento se refiere a mejoras en un procedimiento de dos etapas ya descrito para producir un recubrimiento coloreado que comprende oxidar anódicamente un artículo de aluminio y tratar después de esto al artículo anodizado ha---  
10 ciendo pasar una corriente alterna entre dicho artículo de -- aluminio y un contraelectrodo, mientras dicho artículo de aluminio y dicho electrodo están sumergidos en un baño que contiene un compuesto disuelto de un metal seleccionado en un medio ácido acuoso. Bajo estas circunstancias, el recubrimiento de óxido anódico sobre el artículo de aluminio resulta colo--  
reado y se cree que dicha coloración es esencialmente perma--  
nente.

15 Se ha encontrado, de acuerdo con el presente invento, - que en el procedimiento citado en que el electrolito del baño de la etapa de coloración contiene, para producir el calor de deseado, un metal seleccionado, a saber níquel, cobalto, cobre, cadmio, zinc, telurio o mangenso o mezclas de estos, en forma disuelta, se obtiene un funcionamiento notablemente convenien  
20 te y resultados altamente eficaces efectuando el tratamiento con corriente alterna de dicha etapa de coloración con un contraelectrodo compuesto por un metal seleccionado, ya contenido en el electrolito del baño. Por ejemplo, cuando el electro  
lito del baño contiene níquel, se puede emplear con mucha efi  
25 cacia un contraelectrodo de níquel; con un electrolito que -- contiene cobre se puede emplear un electrodo de cobre; con un electrolito que contiene plata se puede emplear un electrodo de plata, etc.

30 El procedimiento de dos etapas efectuado de esta manera es satisfactoriamente seguro, proporcionando resultados repro



ducibles en cuanto al color y otras características del recubrimiento protector de óxido anódico coloreado sobre los artículos de aluminio. La utilización de contraelectrodos metálicos tiene la ventaja general de proporcionar una buena duración y resistencia mecánica globales del electrodo y la posibilidad de que los electrodos sean construidos con tamaños mayores, comparado con los electrodos de carbono conocidos. Los electrodos de los metales seleccionados son de una utilidad - en el proceso igual o superior a la de los electrodos de carbono, observándose también que no parecen presentar ninguna - interferencia con las funciones electrolíticas deseadas tal - como se ocasiona algunas veces por pequeñas partículas de carbono que pasan al electrolito cuando se utilizan electrodos - de carbono. Al mismo tiempo, no se introducen componentes in-  
deseables en el electrolito, ni parece haber ninguna dificultad debida a una corrosión excesiva del contraelectrodo; en - la extensión en que el metal del contraelectrodo puede resultar disuelto en el baño, el efecto es de restaurar el electro-  
lito.

Se ha propuesto ya la utilización de plomo, estaño o -- hierro para la construcción de un contraelectrodo, utilizando en el procedimiento de coloración de dos etapas, en unión con electrolitos que contienen los metales seleccionados ya especificados anteriormente.

En la posterior experiencia con el procedimiento se ha obtenido la conclusión de que los electrodos de plomo y de estaño no muestran ninguna ventaja sustancial sobre el carbono y que los electrodos de hierro y de estaño eran algunas veces desventajasos a causa de la corrosión electroquímica mostrada por los electrodos de hierro y de estaño en el funcionamiento



del procedimiento.

No era de ninguna manera evidente que cuando se utiliza ba un electrolito que contenía níquel pudieran obtenerse re-- resultados mejorados con la utilización de electrodos de níquel. Se ha encontrado sin embargo que es posible depositar colores oscuros deseables en películas de óxido anódicos a partir de electrolitos que contienen níquel con mayor facilidad cuando se emplean electrodos de níquel que cuando se emplean electro dos de carbono.

En general se ha encontrado que el color desarrollado - en un espacio de tiempo dado depende del voltaje aplicado. Se ha encontrado posible aplicar mayores voltajes con electrodos de níquel que con electrodos de carbono sin conducir a la exfoliación o desconchado (desprendimiento local) de la pelícu la de óxido anódico. La causa de la exfoliación no es total-- mente conocida, pero se cree que es debida al desprendimiento de hidrógeno en la superficie del metal debajo de la película de óxido anódico.

La utilización de un contraelectrodo de níquel en unión con un electrolito que contiene níquel para el tratamiento -- descrito de coloración electrolítica con corriente alterna de artículos de aluminio anodizados parece presentar ventajas -- particulares. Parece que se puede emplear un voltaje más alto que cuando se emplea un electrodo de carbono, dando como re-- resultado matices de color más oscuros o más intensos, sin que el recubrimiento anódico resulte con manchas, tal como puede ocurrir algunas veces a causa de un tratamiento excesivo con corriente alterna.

Una ventaja importante adicional que resulta de la uti lización de un contraelectrodo de níquel en un electrolito que



30  
5  
10  
15  
contiene níquel, consiste en la disminución de la velocidad -  
de variación del valor de pH, comparado con electrodos de car-  
bono. Ya que es deseable, para obtener resultados uniformes,  
mantener una uniformidad apropiada de la naturaleza física y -  
química del baño, especialmente en lo que respecta al pH del  
electrolito que contiene níquel, la utilización de un contrae-  
lectrodo de níquel tiene especial importancia o valor por el  
hecho de que el pH de la solución permanece entonces sutancial-  
mente invariable durante un considerable intervalo de tiempo,  
en contraste con operaciones con un contraelectrodo de carbo-  
no, en las que se encontró que los resultados preferidos necesi-  
taban varios ajustes convencionales de pH, mediante adicio-  
nes químicas apropiadas, para mantener la constancia durante  
dicho intervalo. Esta es una ventaja de gran importancia en -  
el desarrollo comercial del procedimiento de coloración.

20  
25  
30  
Para llevar a cabo el procedimiento completo, el artícu-  
lo de aluminio, después de limpiar, es tratado primeramente -  
para aplicar un recubrimiento anódico. Por ejemplo, el artícu-  
lo puede ser anodizado por la utilización de corriente conti-  
nua con el artículo como ánodo en un baño ácido apropiado du-  
rante un periodo de tiempo apropiado, tal como de 30 a 60 mi-  
nutos, con un voltaje y una densidad de corriente convencional-  
mente apropiadas. El baño puede comprender una solución acuo-  
sa de un ácido apropiado, tal como ácido sulfúrico, los áci-  
dos arilsulfónicos o ácido crómico, y mezclas de dichos ácidos;  
es decir, el tratamiento es uno que es apropiado, en la natura-  
leza y la concentración del electrolito, para producir un re-  
cubrimiento anódico permanente y bueno. El recubrimiento anó-  
dico se forma preferiblemente bajo condiciones que requieren  
la aplicación de voltajes por debajo de aproximadamente 40 --



voltios; las películas de óxido anódico formadas con voltajes superiores pueden mostrar malas propiedades de aceptación o admisión de color. En efecto, se prefiere usualmente que el recubrimiento anódico se produzca anodizando con corriente --  
5 continúa a un voltaje aplicado no mayor de aproximadamente 40 voltios. El artículo, que ha sido anodizado de esta manera para darle un recubrimiento de óxido anódico adherente, es sometido después al tratamiento de segunda etapa en que el recu--  
10 brimiento de óxido anódico original es transformado en un recubrimiento coloreado, esencialmente con la misma naturaleza protectora y adherente, pero caracterizado por uno cualquiera de una variedad de colores y matices dependiendo de las condiciones del tratamiento de segunda etapa.

Tal como resultará evidente a partir de los ejemplos seguidamente indicados, el baño para la segunda etapa del procedimiento consiste esencialmente en un electrolito ácido que -  
15 contiene uno de los metales seleccionados. Se pueden emplear diversos ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido oxálico, ácido tartárico o ácido fosfórico, o también desde luego una sal apropiada o una combinación de sales, o de -  
20 sales y ácidos que produzca un baño que tenga un pH ácido.

El metal seleccionado puede estar presente en el elec--  
trolito en forma aniónica o catiónica, según pueda ser lo más conveniente. Así, níquel, cobre, cobalto, plata, cadmio, zinc,  
25 y manganeso pueden estar presentes como sales de ácido mine--  
rales, mientras que el telurio y el manganeso pueden estar --  
presentes como las sales de metal alcalino de sus oxiácidos.

Así, el electrolito del baño de segunda etapa, que es -  
una solución ácida acuosa, contiene usualmente solo uno de -  
30 los metales seleccionados, y la función o efecto observado --



consiste en que se encuentra que el recubrimiento anódico sobre el artículo de aluminio adquiere un color distintivo o --  
distinguible, que se sobreentiende que resulta de la incorporación permanente en el mismo de un compuesto insoluble de un  
5 metal contenido en el electrolito. El tiempo de tratamiento con corriente alterna en el baño de coloración puede ser corto, por ejemplo de 3 a 15 minutos, para lograr la intensidad de color deseada. Se sobreentenderá que el matiz de color puede variar con las condiciones seleccionadas, incluyendo el --  
10 tiempo de tratamiento; desde luego la elección de las condiciones apropiadas para resultados particulares se puede efectuar fácilmente mediante simples ensayos.

Casos de colores particulares están dados en los ejemplos siguientes. En general, la utilización de sales de níquel en el baño con un electrodo de níquel proporciona colores de bronce de diversos matices, que se aproximan al negro. Se puede obtener un intervalo de colores rojo-pardo o de colores negros como sales de cobre y un electrodo de cobre. Se --  
15 han logrado colores oscuros o negros similares con sales de cobalto y con sales de zinc en el electrolito, mientras que se pueden obtener matices de pardo oscuro o negro con sales de cadmio en el electrolito, con los correspondientes contraelectrodos en cada caso. Se pueden producir colores amarillo o  
20 de oro, de matices desde pálidos a oscuros, con sales de platina y también con permanganatos alcalinos, utilizando respectivamente electrodos de plata y de manganeso, mientras que se pueden producir tonos de pardo o de oro mate con teluritos alcalinos y un contraelectrodo de telurio.

En los siguientes ejemplos específicos para tratar artículos de aluminio, en cada caso el artículo, que era chapa de  
30



aluminio de pureza comercial, fué anodizado primeramente en un baño ácido convencional. Aunque se pueden emplear otros tratamientos anódicos, tal como ya se ha explicado, un tratamiento conveniente que se utilizó para los ejemplos comprendía la anodización en solución de ácido sulfúrico al 15% (en peso), con corriente continua utilizando el artículo de aluminio como ánodo, empleando una densidad de corriente de 1,6 amperios por dm<sup>2</sup> y un voltaje aproximadamente de 17, durante 30 minutos a 21°C. Mediante esta operación, se obtuvo una película anódica que tenía un espesor de 0,015 mm. Antes de la operación de anodizado las superficies de la chapa de aluminio fueron limpiadas por desengrasado convencional, fueron corroidas durante 5 minutos en solución de hidróxido de sodio al 5%, y fueron tratadas para eliminar o evitar el denominado aspecto "sucio" tal como es convencional en operaciones de anodizado de aluminio.

Durante el tratamiento de coloración, la distancia entre el artículo de aluminio y el contraelectrodo era de aproximadamente 150 a 450 mm, para reducir las dificultades de una coloración no uniforme de zonas más alejadas del contraelectrodo, tal como, por ejemplo rebajos en secciones extruidas de aluminio. En cada caso, el artículo coloreado final fué sometido a un tratamiento convencional para fijar el recubrimiento, por ejemplo un tratamiento de fijación en agua a ebullición o casi a ebullición.

Ejemplo 1. - Un artículo de aluminio anodizado como un electrodo, y un contraelectrodo de cobre, fueron sumergidos en un electrolito acuoso que contenía:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15 g. por litro;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 g por litro. Este baño tenía un pH de aproximadamente 1,3. Se hizo pasar corriente alterna, a 8 voltios,



entre los electrodos durante 10 minutos. Se encontró el recubrimiento anódico del aluminio había adquirido un color rojo-pardo claro.

5 Ejemplo 2.- En este caso se emplearon el mismo electrolito y el mismo contraelectrodo de cobre que en el Ejemplo 1. Después de tratar con corriente alterna a 8 voltios durante un período de 3 minutos, se elevó el voltaje hasta 12 voltios y se continuó el tratamiento durante 9 minutos adicionales. El artículo resultante tenía un recubrimiento rojo-pardo oscuro.

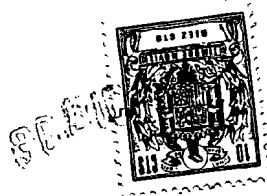
10 Ejemplo 3.- Un contraelectrodo de telurio fué sumergido, con el artículo de aluminio anodizado, en un electrolito que contenía telurito de sodio. La composición específica del electrolito acuoso consistía en los siguiente:  $\text{TeO}_2$ , 1 g por litro;  $\text{NaOH}$ , 2,5 g por litro;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado 25 ml por litro. El baño tenía un pH de 0,6. Después del paso de corriente alterna a 15 voltios entre los electrodos, durante 10 minutos, se encontró que el recubrimiento anódico había adquirido un color de oro viejo distintivo.

15 Ejemplo 4.- En este ejemplo, un contraelectrodo de níquel fué utilizado con un baño que contenía una sal de níquel. El artículo de aluminio anodizado y el electrodo de níquel fueron sumergidos en un electrolito acuoso que tenía la siguiente concentración de ingredientes:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 g por litro;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 30 g por litro;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 15 g por litro. El pH fué ajustado por la adición de hidróxido de amonio o ácido sulfúrico en la cantidad necesaria para tener un valor entre 3,5 y 5,5. Fuera de esta margen de pH se encuentra que es difícil obtener la producción de recubrimientos lisos y uniformemente coloreados, cuando se utilizan en el electrolito sales de níquel. Se hizo pasar corriente alterna a 15 voltios entre el -

20

25

30



artículo anodizado y el contraelectrodo durante 5 minutos. El recubrimiento anódico adquirió un color bronce oscuro, de permanencia y uniformidad desusadamente satisfactorias.

5        Ejemplo 5.- Un artículo de aluminio anodizado y un contraelectrodo de plata fueron sumergidos en un electrolito que contenía:  $\text{AgNO}_3$ , 0,5 g por libro;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 g por litro. El electrolito tenía un pH de 1,2. Al hacer pasar corriente alterna entre los electrodos, a 10 voltios, durante 3 minutos, se encontró que el recubrimiento tenía un color verde-oro.

10        La siguiente tabla resume brevemente los resultados de una serie de ensayos efectuados para comparar los recubrimientos obtenidos con contraelectrodos de carbono y contraelectrodos de metal, utilizando el mismo electrolito. En cada caso, el electrolito, utilizado corresponde a los electrolitos utilizados en los ejemplos 1 a 5.

15



Metal en el electrolito	Contraelectrodo	Condiciones de deposición	Color	Comentarios
1 Ag	Ag	10V - 3 min.	Verde oro	
2 Ag	C	10V - 3 min.	Verde oro	lo mismo que (1)
3 Ni	Ni	10V - 5 min.	Bronce claro	
4 Ni	C	10V - 5 min.	bronce claro	lo mismo que (3)
5 Ni	Ni	15V - 10 min.	bronce oscuro	ninguna exfoliación
6 Ni	C	15V - 10 min.	bronce oscuro	alguna exfoliación
7 Ni	Fe <sup>+</sup>	15V - 10 min.	bronce oscuro	ninguna exfoliación pero corrosión con corriente alterna del acero.
8 Ni	Ni	13V-3min. + 17V-10min.	bronce oscuro	ligera exfoliación
9 Ni	C	13V-3min. + 17V-10min.	bronce claro	grave exfoliación
10 Cu	Cu	7V - 10 min.	rojo pardo	
11 Cu	C	7V - 10 min.	rojo pardo	ninguna diferencia con (10)
12 Cu	Cu	10V-3min. + 15V-9min.	negro	
13 Cu	C	10V-3min. + 15V-9min.	negro	ninguna diferencia con (12)
14 Te	Te	15V-10min.	oro viejo	
15 Te	C	15V-10min.	oro viejo	ninguna diferencia con (14)

+ acero inoxidable tipo 304



Los anteriores resultados muestran el hecho de que se -  
obtienen mejoras significativas con un contraelectrodo de ní-  
quel en un electrolito que contiene níquel, y que se obtienen  
resultados al menos iguales (que los obtenibles con electro--  
5 dos de carbono) con los electrodos de otros metales, en elec-  
trolitos que contienen el mismo metal. Desde luego, se ha en-  
contrado que en la producción de recubrimientos negros a par-  
tir de electrolitos de cobre, se ha de preferir la utiliza---  
ción de electrodos de cobre a causa de la evitación de imper-  
10 fecciones locales que se cree que son debidas a la deposición  
de partículas de carbono desde el electrolito.

Se sobreentenderá que se pueden obtener diferentes mati-  
ces deseables por variación de los tiempos de tratamiento y -  
de los voltajes. Por ejemplo, es posible producir coloración  
15 sobre un artículo de aluminio con tiempos de tratamiento que  
varian entre 3 y 30 minutos y un voltaje de corriente alterna  
aplicado de 5 a 25 voltios.

En el caso de todos los metales seleccionados, excepto  
el níquel, el pH del electrolito no es crítico pero se prefie-  
20 re trabajar a un pH inferior a 2.

#### N O T A

Los puntos de invención propio y nueva que se presentan  
25 para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de In-  
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para producir recubrimientos pro--  
tectores coloreados sobre artículos de aluminio, en que en un  
tratamiento de primera etapa se forma un recubrimiento de óxi-  
30 do anódico y en que en un tratamiento de segunda etapa se de-



5 posita un compuesto metálico en el recubrimiento de óxido anódico haciendo pasar corriente alterna entre el artículo y un contraelectrodo mientras ambos están sumergidos en un electro-  
lito ácido que contiene un compuesto de uno o más metales para comunicar color al recubrimiento anódico producido por el  
tratamiento de primera etapa, caracterizado porque en el tratamiento de segunda etapa, el contraelectrodo está formado --  
por níquel, cobalto, cobre, plata, cadmio, zinc, manganeso o telurio y el electrolito contiene un compuesto del metal a --  
partir del cual se forma el contraelectrodo.

10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el contraelectrodo está formado por níquel, y el electrolito contiene níquel y es mantenido en un valor de pH de 3,5 a 5,5.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el contraelectrodo está compuesto por cobre y el electrolito contiene cobre.

20 4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3 caracterizado porque el tiempo de tratamiento es de 3 a 30 minutos con un voltaje aplicado de 5 a 25 voltios.

5.- Un procedimiento para producir recubrimientos protectores coloreados sobre artículos de aluminio.

La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 Madrid,

P.A.

Alberto