



380638

PATENTE DE INVENCION

SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION I.C.
C-23
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TENIDO ELECTROLITICO DE
OBJETOS DE ALUMINIO O DE UNA ALEACION DE ALU-
MINIO"

Solicitante: D. EBERHARD KELLER, de nacionalidad alemana,
domiciliado en Solitudeallee, 45. LUDWIGSBURG
(Alemania).

Inventores: D. Ove Christopher Gedde y
D. Eberhard Keller

380638

11 JUN 1971



El invento se refiere a un procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de aleaciones de aluminio, que se oxidan previamente por vía anódica. Los recubrimientos obtenidos con este procedimiento deben poseer un color uniforme y una duración larga.

5.

Para el teñido de aluminio o de aleaciones de aluminio -que en lo que sigue se agrupan con el fin de simplificar bajo la denominación "aluminio" - se desarrolló ya una serie de diferentes procedimientos. Uno de los procedimientos más difundidos consiste en sumergir el aluminio oxidado anódicamente en una solución orgánica de un colorante. De forma análoga se puede proceder también con algunas soluciones inorgánicas o semi-orgánicas de colorantes. Finalmente, se conoce también un procedimiento de inmersión

10.

en el que el aluminio oxidado se introduce sucesivamente en dos baños inorgánicos; en el primer baño se humedece el aluminio oxidado con un reactivo que, en el segundo baño, reacciona después con otro reactivo dando lugar a un depósito teñido insoluble en los poros de la capa de óxido.

15.

20.

También se desarrollaron procedimientos que se basan en el llamado anodizado de color integral, en el que la capa de óxido es al mismo tiempo el soporte del color. El teñido se obtiene en este caso por medio de compuestos, que se producen en la capa de óxido de aluminio y durante la formación de ésta por medio de reacciones correspondientes entre los elementos de aleación del aluminio y la solución del electrolito.

25.

30.

Todos estos procedimientos mencionados dan, sin embargo, lugar a recubrimientos, cuyo teñido no es suficientemente duradero o cuya fabricación es antieconómica.



Se intentó eliminar estos inconvenientes adoptando procedimientos en dos fases basados en la obtención de un depósito electrolítico de compuestos metálicos coloreados sobre una capa de óxido de aluminio obtenida previamente.

5. Para ello se hace circular una corriente alterna entre un objeto de aluminio oxidado previamente por vía anódica, que actúa de electrodo y un contraelectrodo, sumergidos en un electrolito ácido en el que se disuelven compuestos metálicos adecuados. Un procedimiento de este tipo se describe en
10. la patente noruega nº 69.930, que describe la utilización de un electrolito ácido, que contiene sales metálicas del grupo de hierro, cobalto, níquel, manganeso y/o sales de cromo y al que se agregan hasta 10 g/litro de otros grupos, que comprende por ejemplo compuestos solubles de arsénico, bismuto, antimonio, selenio, telurio y/o estaño.
15. Con estos electrolitos compuestos se obtienen en la superficie del objeto de aluminio diferentes tonos bronceados, ya que los compuestos coloreados de hierro, cobalto, níquel y manganeso se introducen electrolíticamente en los poros
20. de la capa de óxido. El contenido en arsénico, antimonio, bismuto, selenio y/o estaño no debe rebasar un límite prefijado, con el fin de poder trabajar con una densidad de corriente prácticamente utilizable.

25. La patente inglesa nº 1.022.927 describe un procedimiento análogo. Para el teñido de un objeto de aluminio oxidado previamente por vía anódica se hace circular entre éste y un contraelectrodo de carbón de retorta, carborundo o aluminio una corriente alterna, al mismo tiempo que los electrodos se sumergen en un baño acuoso, que contiene una
30. sal capaz de ceder óxido o hidróxido metálico coloreado.

380638



- Se propone la utilización, como sales metálicas para este electrolito, de pequeñas cantidades de una sal de níquel, cobalto, cromo, cadmio, vanadio, oro, plata, hierro, o plomo. Si bien estos procedimientos en dos fases, mencionados más arriba, poseen una serie de ventajas tanto con relación a los procedimientos de inmersión como con relación al anodizado de color integral, ya que, por ejemplo, dan lugar a teñidos totalmente resistentes a la luz, son ampliamente independientes del grueso de la capa y de la composición del material soporte, permiten una dosificación exacta y no necesitan intercambiadores de iones, las numerosas variantes que de ellos se conocen poseen todavía inconvenientes graves.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El grado del teñido depende, por un lado, de la densidad de corriente durante la segunda fase del procedimiento y, por otro, de la duración del tratamiento del objeto de aluminio, oxidado por vía anódica en la primera fase del procedimiento, en el baño de la segunda fase. Al mismo tiempo se comprueba, sin embargo, que con los electrolitos actualmente utilizados - por ejemplo en el empleo, ampliamente difundido en la actualidad, de sales de níquel (véase la patente alemana 741.753, la patente italiana 338.232, las patentes canadienses 762.991 y 984.928 y la patente francesa 1.477.823) - es preciso que la densidad de corriente se mantenga lo más baja posible y que no rebase un determinado valor, ya que en caso contrario se producen perforaciones y el desprendimiento concéntrico de la capa de óxido, conocido con la denominación "spalling". Para obtener un grado de teñido suficiente es por ello necesario incrementar correspondientemente la duración de tratamiento, lo que de por sí da lugar a un procedimiento antieconómico.

380638

11 JUN 58



A ello se suma que la duración del tratamiento con corriente continua también tiene que ser limitado, ya que, incluso con densidades de corriente pequeñas, se puede producir - igualmente el peligro de perforaciones cuando el tratamiento se prolonga excesivamente. De aquí se desprende -

5. que el grado de teñido no puede ser incrementado arbitrariamente.

Por otra parte, los electrolitos utilizados actualmente dan lugar, a causa de su mala conductividad, a relaciones de dispersión desfavorables, es decir a una distribución no uniforme de la corriente y con ello a una densidad de corriente desigual, que depende de la forma del -

10. objeto de aluminio que se trata y que provoca en los diferentes puntos de éste grados de teñido considerablemente variables. La acumulación de calor, debida a las mismas causas, pueden provocar además decoloraciones.

15.

Para evitar al menos en parte las consecuencias desfavorables de las propiedades descritas de los electrolitos utilizados hasta ahora, se propuso una gran cantidad de aditivos para los electrolitos, que, sin embargo, complicaron y encarecieron considerablemente el procedimiento en dos fases, de manera que no fue posible obtener la rentabilidad y la seguridad esperadas.

20.

Se comprobó, que los inconvenientes mencionados se pueden soslayar cuando el baño del electrolito, que forma la segunda fase y en el que circula una corriente alterna entre el objeto de aluminio oxidado previamente por vía anódica y el contraelectrodo, contiene fundamental y exclusivamente -

25. iones metálicos constituidos por iones de estaño.

30. De acuerdo con ello y según el invento, el procedi-

380638

11 JUN 1957



miento para el teñido electrolítico de aluminio oxidado previamente por vía anódica, en el que se hace circular - una corriente alterna entre el objeto de aluminio oxidado anódicamente y un contraelectrodo, sumergidos ambos

5. en una solución acuosa ácida de una sal metálica, se realiza utilizando como sal metálica una sal de estaño. Los teñidos obtenidos poseen fundamentalmente tonos bronceados de diferentes graduaciones.

10. La utilización de sales de estaño permite incrementar realmente la densidad de corriente con relación a todos los demás procedimientos conocidos, sin que se produzca el peligro de una perforación. Es perfectamente posible duplicar la densidad de corriente con relación a los valores usuales e incluso triplicando la densidad de corriente con relación a los valores admisibles en otros electrolitos conocidos para la obtención de tonos bronceados, no fue posible observar desprendimientos concéntricos de la capa de óxido. La posibilidad de utilizar una densidad de corriente considerablemente mayor da lugar a la obtención de

15. tonos muy oscuros en tiempos relativamente pequeños, siendo posible obtener, de forma rentable y sin el peligro de perforación, teñidos en color negro, utilizando baños que se prestan para obtener tonos de color distintos, también utilizables en la práctica.

20. A ello se suma que las soluciones de sales de estaño dan lugar a una capacidad de dispersión eléctrica especialmente favorable del electrolito, de manera que el grado de teñido en los diferentes puntos del objeto de aluminio que se

25. trata es ampliamente independiente de la forma de éste. Esto se

30. debe fundamentalmente a las propiedades eléctricas y a la mayor

380638

11 JUN 1953



movilidad de los iones de estaño.

- Así, por ejemplo, un objeto de aluminio, oxidado anódicamente a priori en una solución acuosa al 15% de ácido sulfúrico, se introdujo en la segunda fase del procedimiento junto con un contraelectrodo en un electrolito compuesto de 2% de cloruro de estaño y 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado por litro. A temperatura ambiente se aplicó a los electrodos una corriente alterna de 5-8V durante un tiempo de 5-15 minutos y al mismo tiempo se varió la densidad de corriente entre 0,2 y 0,8 A/dm². Sobre los objetos de aluminio se obtuvieron tonalidades bronceadas muy bellas, que se oscurecieron al prolongar el paso de la corriente. La capacidad de dispersión del electrolito fué excelente, lo que se desprende del hecho de que el teñido resultó muy uniforme.
- A pesar de ello, las soluciones de sales de estaño no se utilizaban en modo alguno hasta ahora para el teñido de aluminio oxidado anódicamente, si se prescinde del hecho de que, en determinados casos, se agregaban a los baños ácidos usuales de sales de hierro, cobalto, níquel, manganeso o cromo pequeñas cantidades de compuestos de estaño, con las que se pretendía influir en la capacidad de dispersión eléctrica del baño, pero cuya cantidad se tenía que limitar, como ya se mencionó, a cantidades despreciables para no modificar la acción del electrolito del baño. Los baños, que contienen en especial sales de estaño como electrolito determinante de baño y decisivo para el proceso de teñido electrolítico, ni siquiera se mencionan en la totalidad de la literatura para la segunda fase de un procedimiento en dos fases del tipo mencionado. Es más, las sales de estaño eran consideradas hasta ahora como
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

380638



manifiestamente inadecuadas para estos baños. Este rechace general de los baños de sales de estaño se deben fundamentalmente a la reducida estabilidad de las sales de estaño que entran en consideración y que se debe atribuir a la tendencia del estaño a ceder dos electrones por átomo para pasar de estaño divalente a estaño tetravalente, lo que inutiliza el baño electrolítico en muy poco tiempo. Naturalmente, este efecto también se produce en el electrolito del ejemplo mencionado más arriba, que por lo tanto no es estable y queda inutilizado en muy poco tiempo.

En un perfeccionamiento del invento se agrega por ello al electrolito ácido de estaño un ácido orgánico débil como formador de complejos. Con ello se consigue que se forme un compuesto estable de estaño^{II} con una cantidad pequeña de iones metálicos libres, que garantiza la estabilidad del baño. Los ácidos orgánicos pueden pertenecer, por ejemplo, al grupo de los fenoles o de los sulfonilos, al mismo tiempo que los radicales unidos con el grupo $S\begin{matrix} O \\ / \\ O \end{matrix}$ pueden pertenecer, de forma preferente, al grupo del benceno. Para incrementar la conductividad se puede agregar todavía al electrolito ácido tartárico o tartrato amónico.

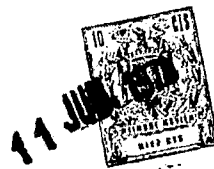
Prescindiendo de las ventajas que se obtienen con el empleo de un electrolito formado por una solución de sales de estaño, que ya se expusieron más arriba, se obtiene con ello la estabilidad necesaria de la solución, a lo que se suma todavía la ventaja adicional de que el ensuciamiento admisible del baño por aluminio o sodio se puede incrementar considerablemente con relación a los límites máximos admisibles conocidos, pudiendo ser eventualmente hasta 100 veces el valor conocido.

380⁹638



- Desde el punto de vista de la relación entre la superficie del contraelectrodo y la del objeto de aluminio a tratar, así como desde el punto de vista de la separación y de la elección del material del contraelectrodo,
5. la sensibilidad de este electrolito es sumamente pequeña. Los contraelectrodos de titanio o de estaño dieron un resultado muy ventajoso. A causa de la buena capacidad de dispersión del electrolito, apenas posee importancia práctica la forma del contraelectrodo y la del objeto a tratar.
10. Incluso al rebasar la densidad de corriente, considerablemente superior a las densidades de corriente admisibles hasta ahora, no se producen desprendimientos de la capa o perforaciones. Dado que se puede trabajar con una densidad de corriente considerablemente mayor, no produciéndose
15. tampoco perforaciones cuando se prolonga el tratamiento, resulta posible obtener, de forma rentable, tonalidades bronceadas intensas e incluso tonos totalmente negros.
- Una ventaja fundamental del procedimiento según el invento reside también en el hecho de que para la fabricación del electrolito se pueden utilizar productos químicos comerciales, lo que no era posible en la mayor parte de los procedimientos conocidos.
20. Para la realización del procedimiento se pueden utilizar sales de estaño en una concentración de 0,5 a
25. 20%, preferentemente del 2%, referida al electrolito. Este puede poseer preferentemente un valor pH de aproximadamente 1,5. La corriente alterna puede ser sinusoidal o tener una forma cualquiera. Su frecuencia se puede elegir arbitrariamente y oscilar entre 10 y 500 c/s; preferentemente
30. se utilizará una corriente alterna industrial de 50 c/s.

380638



- La tensión también puede oscilar entre límites amplios, por ejemplo entre 2 y 50 V, si bien con preferencia se eligen valores del orden de 6 V. La densidad de corriente puede variar entre 0,2 y 1,0 A/dm², referido al objeto de aluminio, siendo sin embargo, posible rebasar eventualmente este valor máximo.
- 5.

- Cuando el baño contiene ácido sulfúrico es especialmente ventajoso envejecer el baño artificialmente - cuando se renueva, para lo cual se le agrega una determinada cantidad del baño consumido o una pequeña cantidad -
10. de sulfato de aluminio; para el envejecimiento se puede prever una cantidad de unos 50 g de sulfato de aluminio como máximo por litro de baño, pero en general será suficiente trabajar con una concentración menor para garantizar desde el principio un tejido perfecto del objeto de
15. aluminio.

En lo que sigue se indican todavía algunos ejemplos de soluciones estables de electrolito de estaño.

Ejemplo 1:

20. El electrolito se compone de una solución acuosa que, por cada litro, contiene 20 g. de sulfato de estaño^{II}, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 10 ml de ácido fenosulfónico como formador de complejos.

Ejemplo 2:

25. El electrolito se compone de una solución acuosa que, por cada litro, contiene 20 g de sulfato de estaño^{II}, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, 10 g de ácido bórico y 4 a 5 g de un ácido carboxílico aromático, por ejemplo ácido sulfoftálico, actuando el ácido carboxílico junto con
30. el ácido bórico como formador de complejos.

380638



Ejemplo 3:

5. El electrolito se compone de una solución acuosa que, por litro de solución, contiene 20 g. de sulfato de estaño^{II}, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, 2 g de tartrato amónico, 10 g de ácido bórico y 4 g. de un ácido carboxílico aromático; el tartrato amónico da lugar a una mejor conductividad del electrolito.

Con todos estos electrolitos se procede en la forma descrita.

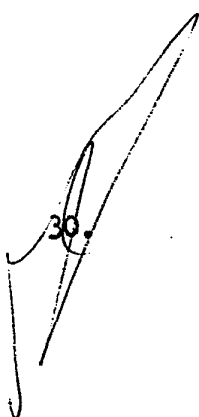
10. Finalmente se debe mencionar todavía que en esta segunda fase, que sirve para el teñido de la capa de óxido obtenida en la primera fase, se trabaja exclusivamente con corriente alterna para precipitar los compuestos coloreantes, de manera que no se precipita estaño metálico, como sucede en los procedimientos galvánicos.

N O T A

15. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la Legislación vigente, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO ELECTROLITICO DE OBJETOS DE ALUMINIO O DE UNA ALEACION DE ALUMINIO", con Prioridad de la Solicitud de Patente en Noruega nº 2638/69, de fecha 25 de Junio de 1.969, a nombre de D. Ove Christopher Gedde, que ha cedido sus derechos a favor del solicitante (Reiv. 1-6 y 7), según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 25. 1a.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, en el que, durante el proceso de teñido, se hace circular una corriente alterna entre un objeto de aluminio oxidado previamente por vía anódica en una primera fase del procedimiento y un contraelectrodo, sumergidos ambos en una solución acuosa ácida



380638



de una sal metálica, caracterizado por el hecho de que la sal metálica empleada es una sal de estaño.

5. 2ª.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que al electrolito se agrega un ácido orgánico débil en calidad de formador de complejos.

10. 3ª.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que en calidad de formador de complejos se agrega un ácido orgánico del grupo de los fenoles o sulfonilos, por ejemplo un ácido carboxílico aromático, tal como ácido sulfoftálico o ácido fenosulfónico.

15. 4ª.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que al electrolito se agrega una pequeña cantidad de ácido bórico.

20. 5ª.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que al electrolito se agrega una pequeña cantidad de tartrato amónico.

25. 6ª.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza un contraelectrodo de estaño.

30. 7ª.- Procedimiento para el teñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza un contraelectrodo de titanio.



380638

- 8ª.- Procedimiento para el tñido electrolítico de objetos de aluminio o de una aleación de aluminio, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que a un baño que contiene ácido sulfúrico se agrega antes de iniciar el procedimiento una determinada cantidad del baño - precedente o sulfato de aluminio puro en una dosificación adecuada.
- 5.

9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TÑIDO ELECTROLITICO DE OBJETOS DE ALUMINIO O DE UNA ALEACION DE ALUMINIO".

10. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Junio de 1.970

D. EBERHARD KELLER

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERO
P. P.


Firmado: M.ª Dolores Jarquera