



ESPAÑA



(11) NUMERO	424.613	(10) A1
(21) FECHA DE PRESENTACION	25-3-74	

P.- 57.186

PATENTE DE INVENCION

F 0228

(30) PRIORIDADES	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
------------------	-------------	------------	-----------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D; B05D	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA UNIR UN MATERIAL ORGANICO POLIMERO FORMADOR DE PELICULA A UN MIEMBRO DE ALUMINIO Y UN APARATO PARA TRATAMIENTO DE ESTE"

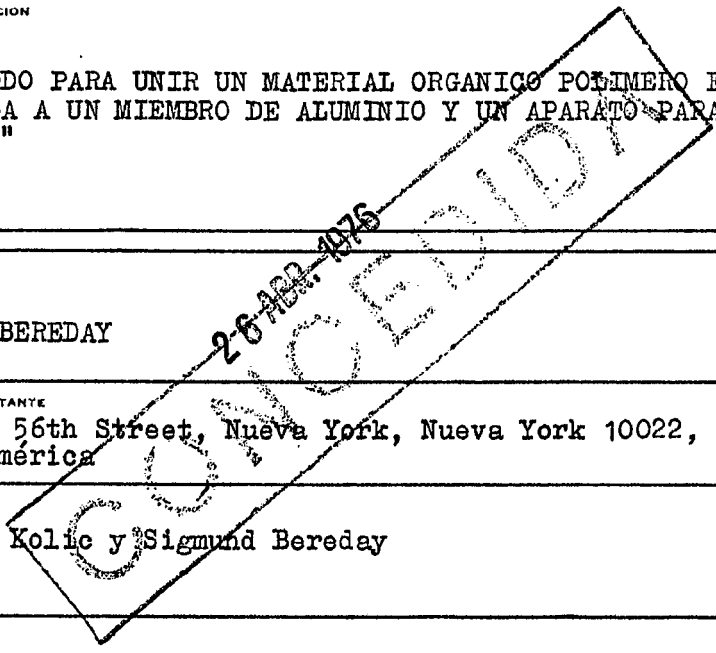
(71) SOLICITANTE (S)
SIGMUNG BEREDAY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
400 East 56th Street, Nueva York, Nueva York 10022, Estados Unidos de America

(72) INVENTOR (ES)
Edwin S. Kolic y Sigmund Bereday

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ



Esta invención se refiere al tratamiento superficial del aluminio y, en particular, a un método y aparato para producir una superficie activa frente a los polímeros sobre aquél y para unir firmemente al mismo como revestimiento protector un material orgánico formador de película. La invención se refiere también a los productos obtenidos por dicho método.

5

Se han propuesto muchos métodos para la unión de polímeros formadores de película a las superficies de aluminio, pero, hablando en términos generales, la unión entre la película de polímero y el aluminio no ha sido demasiado satisfactoria. Un polímero particularmente difícil de unir al aluminio es el poli(tetrafluoroetileno) (conocido por la marca comercial "Teflón").

10

Uno de los métodos propuestos ha consistido en interponer una capa de imprimación intermedia entre la superficie del metal y la capa de polímero. Este método requiere una manipulación crítica de los materiales, es bastante caro y no asegura la obtención de un revestimiento que se adhiera fuertemente. Uno de los problemas principales con tales métodos en los que la unión es por regla general de tipo físico es el de las características no adhesivas intrínsecas del poli(tetrafluoroetileno).

15

20

25

Un método propuesto en la patente de los EE.UU.

Núm. 2.944.917 comprende proporcionar una superficie de aluminio que posee cavidades de agarre caracterizadas por rebajes producidos por ataque químico existentes en ella, que tienen un tamaño medio menor de 30 micras. Sobre la superficie se deposita una dispersión acuosa de poli(tetrafluoroetileno) como una sucesión de capas elementales, secándose y fundiéndose cada una de las capas antes de depositarse la capa siguiente. Este tipo de unión es de naturaleza mecánica.

En otro método (patente de los EE.UU. Núm. 3.304.221), se aplica poli(tetrafluoroetileno) a un substrato rugoso (p. ej. de aluminio) en la forma de un polvo que tenga al menos 75 micras de tamaño de partícula, sobre el cual se superpone luego una película continua del mismo material a una temperatura de al menos aproximadamente 343°C para causar la formación de un material estratificado unido mecánicamente.

Por regla general, se ha propugnado la utilización de películas anodizadas en la técnica anterior como base sobre el aluminio para la recepción de revestimientos orgánicos, empleándose películas de óxido relativamente gruesas (de hasta 25,4 micras o más) caracterizadas por un grado relativamente alto de porosidad en la superficie. Se ha informado que, como regla general, los factores que hacen aumentar la porosidad

de una película de óxido anódica mejorarán la adhesión de una pintura o revestimiento orgánico. Para asegurar la obtención del grado deseado de porosidad, se producen películas anódicas relativamente gruesas, ya que sólo en el caso de la producción de tales películas con tiempos de tratamiento bastante largos y/o altas densidades de corriente se obtiene porosidad en la superficie de la película de óxido. Tales técnicas no son atractivas en absoluto económicamente, debido al coste de formación de las películas de óxido gruesas y, además, las películas de óxido así producidas no siempre proporcionan características de unión satisfactorias con los polímeros orgánicos formadores de película.

Sería deseable proporcionar un método para tratar anódicamente superficies de aluminio con el objeto de hacer tales superficies activas frente a los polímeros para un amplio espectro de polímeros sin requerir la formación de revestimientos de óxido gruesos.

Por consiguiente, es un objeto de la invención proporcionar un método mejorado para unir un polímero formador de película a una superficie de aluminio y proporcionar así un producto de aluminio mejorado, revestido con polímero, caracterizado por una fuerza de unión mejorada, particularmente en condiciones ambientales que tienden a atacar los substratos de aluminio no protegidos. Un objeto adicional es proporcionar

un aparato capaz de decapar y revestir continuamente productos de aluminio con un material orgánico formador de película.

5 La invención se comprenderá más claramente cuando se considere a la luz de la descripción que sigue y de los dibujos que se adjunta, en los cuales:

10 La Fig. 1 es un diagrama de los procesos de producción que muestra esquemáticamente una sucesión de etapas en la realización del método de la invención;

la Fig. 2 es una vista simplificada en perspectiva, y parcialmente en corte, que muestra un aparato de la invención en uno de los puntos de la Fig. 1;

15 la Fig. 3 es una vista en corte, tomada generalmente por el plano vertical 3-3 de la Fig. 2, con elementos parcialmente en corte;

la Fig. 4 es una vista simplificada en perspectiva que ilustra una estructura alternativa de una parte del aparato de la Fig. 2;

20 la Fig. 5 es una vista en corte de uno de los elementos plurales de la Fig. 4, tomada generalmente por el plano 5-5 de la Fig. 4;

25 la Fig. 6 es una vista simplificada y fragmentaria, en alzado lateral, que ilustra la operación del aparato de la Fig. 4;

la Fig. 7 es una vista fragmentaria y simplificada en perspectiva, que ilustra una modificación adicional de la invención;

5
la Fig. 8 es un gráfico que muestra que el espesor de óxido limitante es proporcional a la densidad de corriente aplicada y que la estructura de óxido activo frente a los polímeros se logra cuando se produce la disolución de la película de óxido;

10
las Figs. 9 y 10 representan una gráfica logarítmica-lineal de densidad de corriente en función de las temperaturas en grados centígrados que ilustra las condiciones para la producción de estructuras de óxido activo frente a los polímeros utilizando soluciones anodizantes de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, respectivamente; y

15
la Fig. 11 representa una gráfica corrosión-calificación para evaluar la resistencia a la corrosión de las superficies de aluminio tratadas.

20
En una enunciación generalizada, el aspecto de método de la invención comprende proporcionar un elemento de aluminio limpio, someter electrolíticamente dicho elemento a un tratamiento anódico en un electrolito de anodización acuoso mantenido a una temperatura predeterminada que proporciona iones oxígeno en la superficie del elemento para formar una capa de óxido de es-

25

pesor definido sobre el mismo, continuar el tratamiento anódico a una densidad de corriente predeterminada para formar dicha capa de óxido durante un tiempo al menos suficiente para alcanzar dicho espesor definido a dicha temperatura predeterminada y efectuar la disolución parcial de dicha capa de óxido durante la formación anódica del óxido y producir así una superficie de óxido activo frente a los polímeros, y aplicar después un material orgánico polímero formador de película a la superficie tratada.

Para conseguir resultados óptimos, se prefiere que el tratamiento anódico se lleve a cabo durante un tiempo al menos suficiente para producir una capa de óxido de espesor de película limitante o máximo determinado por la densidad de corriente seleccionada y la temperatura del electrolito, aproximándose el espesor de la película limitante a la proporción entre la densidad de corriente predeterminada seleccionada y la densidad de corriente mínima a la que se puede formar la capa de óxido. El espesor de película limitante para una densidad de corriente particular se obtiene cuando se alcanza un estado estacionario o sustancialmente un equilibrio entre la velocidad de formación y la velocidad de disolución de la capa de óxido, con lo cual la superficie del óxido se vuelve activa frente a los

5 polímeros. Así, cuando la densidad de corriente pre-
determinada seleccionada excede de la densidad de co-
rriente mínima, la proporción del espesor de pelícu-
la limitante entre las dos densidades de corriente
es mayor que la unidad.

10 El espesor de película limitante para una
densidad de corriente particular varía con el electro-
lito y con las condiciones de operación, en especial
con la temperatura, que afecta a la velocidad de di-
solución.

15 Una ventaja del método que antecede para la
producción de capas de óxido activo frente a los po-
límeros estriba en que no se requieren capas de óxido
poroso gruesas para favorecer la unión entre un polí-
mero formador de película y una superficie de aluminio,
aun cuando se pueden utilizar capas de óxido gruesas.
Por el contrario, la capa de óxido activo frente a los
20 polímeros puede ser muy delgada, p. ej. de un espesor
inferior a 6,35 micras, o incluso inferior a 2,54 mi-
cras, o, ventajosamente, puede ser hasta de 0,76 mi-
cras de espesor y proporcionar todavía una unión muy
fuerte con el polímero aplicado. Gracias a que capas de
óxido muy delgadas proporcionan resultados satisfacto-
rios, se pueden emplear tiempos de tratamiento anódico
25 muy breves, lo que hace que el método sea económicamen-
te atractivo.

La estructura de óxido activo frente a los polímeros o receptivo frente a los polímeros que permanece en la superficie se caracteriza por ser conductora de la electricidad.

5 El método que antecede es particularmente aplicable a un procedimiento continuo, y puede mecanizarse utilizando un aparato que está provisto de medios para transportar continuamente una determinada longitud de aluminio metálico hacia el interior y a través de una zona de tratamiento, un circuito hidráulico que incluye un cabezal de mojado adyacente y generalmente dirigido de acuerdo con el metal a medida que éste pasa a través de la zona, incluyendo el circuito medios para suministrar continuamente electrolito al cabezal de mojado a fin de descargar el mismo en la longitud del metal que está pasando, y medios de suministro eléctrico, con inclusión de medios para efectuar anódicamente una conexión eléctrica con dicha longitud de metal y una conexión eléctrica a un cátodo en contacto con el electrolito en el circuito hidráulico, de tal modo que en presencia de una corriente líquida pulverizada continuamente de electrolito desde el cabezal al metal, se complete un circuito electroquímico a través de la corriente. La conexión eléctrica con la longitud de metal puede ser por contacto eléctrico directo o contacto a

10

15

20

25

través del electrolito, tal como puede obtenerse utilizando una disposición bipolar de los electrodos.

5 En la situación en que el elemento de aluminio posee ya una capa de óxido antes del tratamiento, dicho elemento se decapa por desprendimiento electro-
lítico de dicha capa in situ, y se continúa el trata-
miento a una densidad de corriente y una temperatura
predeterminadas para proporcionar preferiblemente un
10 equilibrio entre la velocidad de formación y la velo-
cidad de disolución, a fin de producir la superficie de
óxido activo frente a los polímeros.

Las variables principales que se consideran
en la realización del método de la invención sobre un
elemento de aluminio utilizando un electrolito anodi-
15 zante son la densidad de corriente, la temperatura y
el tiempo. El electrolito se selecciona preferiblemente
del grupo constituido por ácido fosfórico, ácido crómi-
co, ácido sulfúrico, ácido oxálico, y mezclas de uno o
más de estos ácidos, y carbonatos de metales alcalinos.

20 Los polímeros que producen los revestimientos
deseados sobre el aluminio son aquellos que se conocen
como polímeros orgánicos formadores de película. Ejem-
plos de tales polímeros formadores de película son:

25 (1) resinas acrílicas, tales como copolíme-
ros de ésteres de los ácidos acrílico y

metacrílico, siendo una resinas específica un copolímero de acrilato de metilo y metacrilato de metilo;

- 5
- (2) resinas epoxídicas, tales como éter glicídico de bis-fenol curado con trietilen-tetramina;
- (3) resinas de silicona;
- (4) hidrocarburos sustituidos con halógenos, tales como el poli(cloruro de vinilideno), poli(clorotrifluoroetileno), poli(tetrafluoroetileno) y análogos;
- 10
- (5) resinas de policarbonato, tales como poli(carbonato de bis-fenol A);
- (6) resinas de poliimida;
- 15
- (7) polímeros de hidrocarburos, tales como polipropileno y polietileno; y
- (8) resinas de poliuretano

En la realización del método preferido de la invención, la densidad de corriente predeterminada y la temperatura del electrolito de anodización deberían ser al menos suficientes después de un tiempo suficiente de tratamiento anódico para conseguir sustancialmente un equilibrio entre la velocidad de formación y la velocidad de disolución de la película de óxido. Cuando sucede de esto, se obtiene un espesor de película limitante o

20

25

máximo del óxido al cabo de un cierto período de tiempo dado, más allá del cual no se produce aumento ulterior alguno de la película de óxido. Para períodos de tratamiento más largos, una vez que se ha formado el

5 espesor de película limitante, aquélla puede tender a disminuir en espesor. La expresión "sustancialmente en equilibrio" incluye la situación en la que se produce una cierta disminución en el espesor de película limitante debido a un ligero aumento en la velocidad de di-

10 solución con relación a la velocidad de formación. Debe observarse que el espesor de película limitante varía con la aleación de aluminio que se está anodizando en particular, siendo iguales los restantes factores.

Por regla general, antes de la anodización,

15 se decapa el aluminio con un decapante alcalino que contiene usualmente un inhibidor que protege la superficie del aluminio contra el ataque químico producido por el ambiente alcalino. Así, la presencia de tales inhibidores puede producir un efecto de retardo sobre la di-

20 solución de la superficie de óxido que se está formando, en cuyo caso es importante llevar a cabo el tratamiento de anodización a la densidad de corriente y temperatura predeterminadas durante un tiempo tal que se obtenga el espesor de película limitante, dado que esto asegura la

25 disolución y la formación subsiguiente de la superficie de óxido activo frente a los polímeros. La omisión

de los inhibidores de la solución de decapado facilita la disolución y la formación subsiguiente de la superficie de óxido activo frente a los polímeros cuando se trata el elemento de aluminio de acuerdo con la invención.

5

La importancia de trabajar con el espesor limitante de la película de óxido en la producción de la superficie de óxido activo frente a los polímeros resultará evidente haciendo referencia al Ejemplo 1 y a la Fig. 8, los cuales relacionan el espesor de óxido limitante con la densidad de corriente aplicada.

10

EJEMPLO 1

Los ensayos se realizaron utilizando un electrolito de ácido sulfúrico de concentración 12% en volumen a 22,2°C y láminas de aleación de aluminio 1100 pulimentado brillante de 5 x 15 cm. Cada lámina se sometió a un tratamiento previo mediante (1) decapado por remojado en una solución decapante moderadamente alcalina comercial convencional que contiene inhibidores; (2) enjuagado con agua; (3) inmersión en solución de HNO_3 al 50% en volumen durante 15 segundos; y (4) enjuagado con agua. La lámina se introdujo en el electrolito de ácido sulfúrico y se sacó del mismo con la co

20

25

riente en servicio y los conductores conectados. El
rectificador se preajustó al valor deseado antes del
tratamiento. El baño no se agitó durante el trata-
miento anódico. Se utilizó un culombímetro Vari Tech,
5 Modelo VT 1176A, para medir la cantidad de carga eléc-
trica pasada. Los espesores de película de óxido se
midieron en una sección pulimentada utilizando un mi-
croscopio con un objetivo de 40 aumentos y un ocular
micrométrico de 6 aumentos.

10 A continuación del tratamiento anódico, se
sopló la lámina hasta secarla con aire a 25,6°C y se
separó por cortado una muestra del área central para
medida del espesor de óxido. Se aplicó después un re-
vestimiento por inmersión de la lámina en una solución
15 de tetrahidrofurano que contenía 60 g/l. de polímero
de cloruro de vinilideno. El revestimiento se secó
al aire a una temperatura comprendida entre 23,9 y
26,7°C. La adherencia de revestimiento se basó en una
flexión de 180 grados y un ensayo de adherencia con
20 cinta adhesiva después que la lámina se expuso a un
ambiente CASS durante 17 horas seguidas. Las califi-
caciones se asignaron como sigue: muy satisfactoria,
si no se desprendía de la superficie nada del revesti-
miento en el área flexionada; satisfactoria, si se des-
25 prendía como máximo el 25% del revestimiento de la su-

perficie en el área flexionada; aceptable, si se des-
prendía del 25 al 50% del revestimiento de la super-
ficie en el área flexionada; deficiente, cuando se des-
prendía más del 50% del revestimiento de la superficie
5 en el área flexionada.

En ensayo CASS es un procedimiento tipo acep-
tado para la evaluación de la resistencia a la corro-
sión de las superficies de aluminio tratadas, y el tér-
mino CASS significa el ensayo de pulverización con sal
10 de ácido acético acelerado por cobre, identificado por
la designación ASTM 368-64T.

El procedimiento empleado para evaluar la re-
sistencia a la corrosión es similar al método ASTM de-
tallado en el Informe del Comité de 1953 (Proc. Am. Soc.
15 Test. Mat. 53, 265, 1953). La evaluación del comporta-
miento frente a la corrosión se determina calculando el
% ponderado de área que presenta defectos y leyendo la
calificación mediante el gráfico de conversión que se
ilustra en la Fig. 11.

20 Al hacer la evaluación, se determina el por-
centaje del área defectuosa comparando las muestras de
ensayo con los datos de gráficos patrón que representan
calificaciones CASS unitarias que van de 0 a 10. Hacen-
do referencia a la Fig. 11, se observará a modo de ejem-
25 plo que una calificación CASS de 7 corresponde a un por

centaje ponderal de área defectuosa de 0,5, y que una calificación CASS de 5 corresponde a un porcentaje de área defectuosa de 2,0. Sobre la base del porcentaje ponderal de área defectuosa, una calificación CASS de 7 indica una superioridad cuádruple sobre una calificación CASS de 5. Cuando ha de evaluarse la efectividad a largo plazo del revestimiento, se determinan calificaciones CASS al cabo de 17 horas, siendo el ensayo de 17 horas una evaluación muy dura.

Cada una de las láminas de aluminio se trató al cabo de diferentes períodos de tiempo en el electrolito de ácido sulfúrico, y la película de óxido se midió después de cada uno de los intervalos de tiempo indicados que se muestran en la Tabla 1 a densidades de corriente de 161,4, 107,6 y 53,8 amps/m², respectivamente. Cada uno de los espesores de óxido se revistió luego con polímero de cloruro de vinilideno, como se ha descrito anteriormente en esta memoria. Los resultados se dan en la Tabla 1 como sigue:

20

25

20.4.74

TABLA I

5	Expe- ri- men- to Núm.	Tiem- po de trata- mien- to, mi- nutos	Culom- bios, amps/ seg	Canti- dad de car- ga, amps- min/cm ²	Espe- sor de óxido, mi- cras	Adhesión del Reves- timiento de Cloruro de Vinilidenc Des- pués de 17 horas de Ensayo CASS
<u>Densidad de Corriente Nominal 161,4 amp/m²</u>						
10	1	6	540	0,097	3,33	Deficiente
	2	10	960	0,172	4,45	Deficiente
	3	35	3150	0,565	16,00	Deficiente
	4	40	3860	0,692	20,02	Deficiente
	5	50	4710	0,845	23,55	Deficiente
	6	50	5370	0,963	26,67	Deficiente
15	7	66	6000	1,076	30,23	Deficiente
	8	70	6630	1,189	31,09	Muy satisfactoria
	9	80	6950	1,249	31,50	Muy satisfactoria
	10	90	8330	1,491	31,12	Muy satisfactoria
	11	108	9600	1,722	30,68	Muy satisfactoria
<u>Densidad de Corriente Nominal 107,6 amp/m²</u>						
20	12	30	1784	0,320	8,89	Deficiente
	13	50	2904	0,521	14,02	Deficiente
	14	60	3524	0,632	17,35	Deficiente
	15	70	4108	0,750	20,88	Deficiente
	16	80	4717	0,847	22,23	Muy satisfactoria
	17	100	5989	1,076	22,23	Muy satisfactoria
25	18	120	6974	1,249	21,74	Muy satisfactoria

(continúa Tabla I)

Expe- ri- men- to Núm.	Tiem- po de trata- mien- to, mi- nutos	Culom- bios, amps/ seg	Canti- dad de car- ga, amps- min/cm ²	Espe- sor de óxido, mi- cras	Adhesión del Reves- timiento de Cloruro de Vinilideno Des- pués de 17 horas de Ensayo CASS
------------------------------------	---	---------------------------------	---	---	--

5

Densidad de Corriente Nominal 53,8 amp/m²

	19	30	844	0,151	4,45	Deficiente
	20	50	1402	0,252	7,24	Deficiente
10	21	63	1800	0,323	8,43	Deficiente
	22	90	2551	0,457	9,78	Muy satisfactoria
	23	120	3460	0,620	8,89	Muy satisfactoria

15

Se observará, examinando la Tabla 1 y la Fig. 8 basada en la Tabla 1, que cuando se alcanza el espesor de película de óxido limitante para una densidad de corriente particular, se obtiene una unión muy satisfactoria del revestimiento de cloruro de vinilideno polímero.

20

En cambio, por lo que respecta a los valores que caen sobre la pendiente de las curvas de la Fig. 8, se observará que la película de óxido no es activa frente a los polímeros y que no se hace activa frente a los polímeros hasta que se consigue la disolución para el espesor de película limitante. Las calificaciones CASS muy satisfac-

25

torias que se obtuvieron después de 17 horas en el am-

biente CASS fueron al menos de aproximadamente 8 en la gráfica de calificación CASS de la Fig. 11.

5 Como será evidente de acuerdo con la Fig. 8, el espesor de película limitante depende de la densidad de corriente utilizada, siendo iguales otras condiciones. Así, pues controlando la densidad de corriente a cualquier valor particular, puede producirse cualquier espesor de película limitante deseado que tenga estructura o superficie de óxido activo frente a los
10 polímeros. En relación con esto, la invención es particularmente ventajosa en el sentido de que es posible un intervalo relativamente amplio de condiciones, a lo largo del cual se pueden producir películas activas frente a los polímeros muy delgadas sin que se requieran tiempos de tratamiento prolongados. Para ilustrar el modo en que se puede controlar el espesor de película limitante final, basado en densidad de corriente y temperatura, se llevaron a cabo ensayos con aleación de
15 aluminio de tipo 3003. Las densidades de corriente para las cuales pudieron producirse películas de óxido activas frente a los polímeros se determinaron estableciendo en primer lugar la relación logarítmica entre la temperatura del electrolito y la densidad de corriente mínima para la cual se obtiene una superficie activa frente a los polímeros de espesor determinado como se muestra en las
20 Figs. 9 y 10. Después de ello, para la determinación de
25

la densidad de corriente óptima o máxima permisible, se aumentó la densidad de corrientes desde el mínimo a aquel valor de la densidad de corriente que corresponde al espesor de película limitante activa frente a los polímeros deseada. Se llevaron a cabo ensayos sobre láminas de aleación de aluminio de tipo 3003 pulimentadas a brillo en ácido sulfúrico al 15% en volumen y en ácido fosfórico al 20% en volumen dentro de un intervalo de temperaturas relativamente amplio. Las láminas se decaparon como sigue: (1) restregando la superficie de las mismas con un taco de algodón saturado con una suspensión espesa de óxido de magnesio y agua, y (2) enjuagando con agua mientras que se frotaba la superficie con un trozo limpio de algodón para asegurar la eliminación completa de cualquier cantidad de óxido de magnesio de la superficie de aluminio. La densidad de corriente mínima para la producción de una película activa frente a los polímeros de espesor limitante sobre la superficie de aluminio decapada se determinó variando la densidad de corriente hacia valores altos hasta que se obtuvo una película de óxido activa frente a los polímeros, caracterizada por la obtención de una adherencia muy satisfactoria con el cloruro de vinilideno al cabo de un ensayo CASS de 17 horas, aplicándose el polímero de la manera descrita en el Ejemplo 1. Así, en las Figs. 9 y 10,

no pudo producirse una superficie activa frente a los polímeros por debajo de las líneas designadas como de densidad de corriente mínima. Los resultados obtenidos se dan en las Tablas 2 y 3 como sigue:

5

Tabla 2

Aleación de Aluminio 3003 y H₂SO₄ al 15% en volumen

10

Núm	Temperatura, °C	Densidad de corriente*, amps/m ²	Tiempo de tratamiento, minutos	Cantidad de carga, amps-min/m ²	Color de la película de óxido	Adherencia del Cloruro de vinilideno; 17 horas de CASS
-----	-----------------	---	--------------------------------	--	-------------------------------	--

15

A. - Ensayos con Densidad de Corriente Mínima

20

24	25,6±0,6	4,84	15,0	73,2	Claro	Muy satisfactoria
25	25,6±0,6	4,31	15,0	64,6	Claro	Muy satisfactoria
26	25,6±0,6	3,77	15,0	57,0	Claro	Muy satisfactoria
27	25,6±0,6	3,23	20,0	73,2	Claro	Muy satisfactoria
28	25,6±0,6	3,01	20,0	60,3	Claro	Deficiente
29	25,6±0,6	2,80	20,0	43,1	Claro	Deficiente
30	41,1±0,6	40,9	5,0	204,5	Claro	Muy satisfactoria
31	41,1±0,6	23,7	7,0	165,8	Claro	Muy satisfactoria
32	41,1±0,6	16,1	10,0	161,5	Claro	Muy satisfactoria
33	41,1±0,6	12,9	10,0	129,2	Claro	Muy satisfactoria
34	41,1±0,6	10,8	12,0	129,2	Claro	Muy satisfactoria
35	41,1±0,6	8,6	15,0	129,2	Claro	Deficiente

25

20.4.74

Núm	Temperatura, °C	Densidad de corriente, amps/m ²	Tiempo de tratamiento, minutos	Cantidad de carga, amps-min/m ²	Color de la película de óxido	Adherencia del Cloruro de vinilideno; 17 horas de CASS
-----	-----------------	--	--------------------------------	--	-------------------------------	--

5

(continuación A.)

36	54,4±0,6	43,1	5,0	215,3	Claro	Muy satisfactoria
37	54,4±0,6	37,7	6,0	236,8	Claro	Muy satisfactoria
38	54,4±0,6	34,4	8,0	275,6	Claro	Muy satisfactoria
39	54,4±0,6	33,4	8,0	267,0	Claro	Muy satisfactoria
40	54,4±0,6	32,3	7,0	226,0	Claro	Deficiente
41	54,4±0,6	30,1	8,0	241,1	Claro	Deficiente

10

B. - Densidad de Corriente Máxima

15

42	25,6±0,6	118,4	8,0	94,72	Claro	Muy satisfactoria
43	41,1±0,6	419,8	2,0	839,6	Claro	Muy satisfactoria
44	54,4±0,6	1270,2	1,0	1270,2	Claro	Muy satisfactoria

20

25

Núm.	Temperatura, °C	Densidad de corriente*, amps/m ²	Tiempo de tratamiento, minutos	Cantidad de carga, amps-min/m ²	Color de la película de óxido	Adherencia del Cloruro de vinilideno; 17 horas de CASS
------	-----------------	---	--------------------------------	--	-------------------------------	--

5

C. - Densidad de Corriente Preferida para Películas

10

15

20

25

45	25,6±0,6	17,2	15,0	258,3	Iridiscente	Muy satisfactoria
46	25,6±0,6	11,8	11,0	130,2	Iridiscente	Muy satisfactoria
47	25,6±0,6	10,8	6,0	64,6	Ligeramente iridiscente	
48	25,6±0,6	9,7	10,0	96,9	Claro	Muy satisfactoria
49	25,6±0,6	9,15	10,0	91,5	Claro	Muy satisfactoria
50	25,6±0,6	4,84	20,0	107,6	Claro	Muy satisfactoria
51	25,6±0,6	4,52	8,0	36,6	Claro	Deficiente
52	41,1±0,6	75,3	2,5	188,4	Iridiscente	Muy satisfactoria
53	41,1±0,6	53,8	3,5	188,4	Iridiscente	Muy satisfactoria
54	41,4±0,6	37,7	1,8	188,4	Ligeramente iridiscente	Muy satisfactoria
55	41,1±0,6	23,7	5,0	118,4	Claro	Muy satisfactoria
56	41,1±0,6	20,4	3,0	61,3	Claro	Muy satisfactoria
57	54,4±0,6	339,1	0,8	254,0	Iridiscente	Deficiente
58	54,4±0,6	113,0	1,8	204,5	Ligeramente iridiscente	Muy satisfactoria
59	54,4±0,6	107,6	1,7	183,0	Claro	Muy satisfactoria

* Densidad de Corriente en Estado Estacionario

Tabla 3

Aleación de Aluminio 3003 y Acido Fosfórico al 20% vol.

Núm.	Tempe- ratura, °C	Densi- dad de co- rriente, amps/ m ²	Tiem- po de trata- miento, mi- nutos	Canti- dad de car- ga, amps- min/ m ²	Color de la pelí- cula de óxido	Adherencia del clo- ruro de vinilideno; 17 horas de CASS
------	-------------------------	---	--	---	---	--

A.- Ensayos con Densidad de Corriente Mínima

10	60	27,8±0,6	25,8	10,0	258,3	Claro	Muy satisfactoria
	61	27,8±0,6	23,7	10,0	236,8	Claro	Satisfactoria
	62	27,8±0,6	22,6	10,0	226,0	Claro	Deficiente
	63	27,8±0,6	21,5	10,0	215,3	Claro	Deficiente
15	64	36,1±0,6	58,1	4,0	232,5	Claro	Muy satisfactoria
	65	36,1±0,6	56,0	4,0	223,9	Claro	Satisfactoria
	66	36,1±0,6	53,8	4,0	215,3	Claro	Aceptable
	67	36,1±0,6	51,7	4,0	206,7	Claro	Deficiente
	68	36,1±0,6	49,5	5,0	247,6	Claro	Deficiente
	69	36,1±0,6	47,4	5,0	236,8	Claro	Deficiente
20	70	52,8±0,6	301,4	0,8	241,1	Claro	Muy satisfactoria
	71	52,8±0,6	290,6	0,8	232,5	Claro	Muy satisfactoria
	72	52,8±0,6	279,9	0,8	223,9	Claro	Muy satisfactoria
	73	52,8±0,6	269,1	1,5	403,6	Claro	Deficiente
	74	52,8±0,6	258,3	0,8	206,7	Claro	Deficiente
25	75	52,8±0,6	236,8	0,9	213,1	Claro	Deficiente

Tabla 3 (continuación)

Núm.	Tempe- ratura, °C	Densi- dad de co- rriente*, amps/ m ²	Tiem- po de trata- miento, minu- tos	Canti- dad de carga, amps- min/ m ²	Color de la pelí- cula de óxido	Adherencia del cloruro de vini- lideno; 17 horas de CASS
------	-------------------------	---	---	---	--	---

B.- Densidad de Corriente Máxima

76	27,8±0,6	882,7	1,5	1324,0	Claro	Muy satisfactoria
77	36,1±0,6	1991,4	1,0	1991,4	Claro	Muy satisfactoria
78	52,8±0,6	9903,1	0,75	7427,3	Claro	Muy satisfactoria

C.- Densidad de Corriente Preferida para Películas
Delgadas

79	27,8±0,6	59,2	4,0	236,8	Iridis- cente	Muy satisfactoria
80	27,8±0,6	52,7	4,5	236,8	Iridis- cente	Muy satisfactoria
81	27,8±0,6	40,4	5,0	202,4	Ligera- mente iridis- cente	Muy satisfactoria
82	27,8±0,6	39,8	5,0	199,1	Claro	Muy satisfactoria
83	27,8±0,6	37,7	5,0	188,4	Claro	Muy satisfactoria
84	36,1±0,6	150,7	2,0	301,4	Iridis- cente	Muy satisfactoria
85	36,1±0,6	120,6	2,0	241,1	Iridis- cente	Muy satisfactoria
86	36,1±0,6	92,0	3,0	275,6	Ligera- mente iridis- cente	Muy satisfactoria
87	36,1±0,6	87,2	3,0	261,6	Claro	Muy satisfactoria
88	36,1±0,6	48,4	5,0	242,2	Claro	Muy satisfactoria
89	52,8±0,6	624,3	0,3	187,3	Iridis- cente	Muy satisfactoria
90	52,8±0,6	559,7	0,4	223,9	Ligera- mente iridis- cente	Muy satisfactoria
91	52,8±0,6	495,1	0,4	198,1	"	Muy satisfactoria
92	52,8±0,6	473,6	0,4	189,4	Claro	Muy satisfactoria

* Densidad de Corriente en Estado Estacionario

Se observará por las Figs. 9 (ácido sulfúrico) y 10 (ácido fosfórico) que la densidad de corriente para la producción de una superficie de óxido activo frente a los polímeros de espesor de película limitante varía logarítmicamente con la temperatura, de tal modo que, cuanto mayor es la temperatura, tanto mayor es la densidad de corriente mínima necesaria para producir una superficie activa frente a los polímeros de espesor de película limitante. Para la Aleación de Aluminio 3003, el mínimo en la Fig. 9 para ácido sulfúrico está representado por la línea AB del gráfico, mientras que el máximo de operación deseable está representado por la línea DC, siendo los valores de la línea DC para una temperatura seleccionada aproximadamente 37 veces los valores mínimos a lo largo de la línea AB. El intervalo preferido está abarcado por el área ABHG, siendo los valores situados a lo largo de la línea GH para una temperatura seleccionada aproximadamente 7 veces el mínimo representado por la línea AB. Una densidad de corriente preferida para la producción de películas de óxido activo frente a los polímeros transparentes y muy delgadas sobre Aleación de Aluminio 3003 es la abarcada por el área ABFE, siendo los valores situados a lo largo de la línea EF para una temperatura seleccionada aproximadamente 3,5 veces la densidad de corriente mínima representada por la línea AB. Debe obser-

5 varse que en la Fig. 9, la densidad de corriente preferida es sólo la décima parte de la densidad de corriente utilizada normalmente en la anodización convencional a 20°C, y la densidad de corriente máxima es aproximadamente la tercera parte.

10 En el caso de la Fig. 10 para el electrolito de ácido fosfórico, se indican resultados similares, pero en un intervalo diferente de densidades de corriente. Los valores de densidad de corriente mínima están situados a lo largo de la línea IJ, estando situados los valores máximos preferidos a lo largo de la línea LK, siendo los valores para una temperatura seleccionada sobre la línea LK aproximadamente 37 veces mayores que los valores mínimos correspondientes a lo largo de la línea IJ. El intervalo preferido está abarcado por el área IJPO, siendo los valores a lo largo de la línea OP para una temperatura seleccionada aproximadamente siete veces mayores que el mínimo a lo largo de la línea IJ. Una densidad de corriente preferida para la producción de películas activas frente a los polímeros transparentes muy delgadas sobre AA 3003 es la abarcada por el área IJNM, siendo los valores situados a lo largo de la línea MN para una temperatura seleccionada aproximadamente 1,7 veces el mínimo representado por la línea IJ. La concentración preferida de ácido fosfórico con relación a lo arriba indi-

15

20

25

cado puede estar comprendida entre aproximadamente 10 y 30% en volumen.

5 La corriente mínima puede variar de acuerdo con la aleación de aluminio particular. No obstante, cualquiera que sea la densidad de corriente mínima, la densidad de corriente operable puede llegar a ser hasta aproximadamente 37 veces la densidad mínima, y la densidad de corriente preferida puede llegar a ser hasta 7 veces la densidad mínima.

10 Una ventaja de trabajar con películas activas frente a los polímeros, transparentes y delgadas, es que puede mantenerse el carácter especular aplicando polímeros formadores de película transparentes a la superficie de aquéllas, en tanto que se obtiene una adherencia muy satisfactoria.

Mecanismo de Formación de la Capa de Óxido Activo frente a los Polímeros

20 Para comprender el mecanismo de formación de la capa activa frente a los polímeros, sería conveniente definir los términos "espesor de película limitante o máximo", "velocidad de formación de óxido" y "velocidad de disolución del óxido".

25 El espesor de película limitante es el espesor de óxido máximo que se puede alcanzar sobre el alu-

minio durante la anodización para una densidad de corriente aplicada en particular. Para todas las condiciones de anodización, las películas pueden alcanzar un espesor limitante máximo en algún punto en el tiempo, y después de ello pueden comenzar a disminuir en espesor. De acuerdo con algunos observadores, esta disminución en el espesor de la película es resultado de un aumento en la resistencia de película de las capas de óxido más gruesas y la generación de calor en la interfase electrolito-óxido, que acelera la disolución de la película de óxido en tal grado que la velocidad de disolución se hace mayor que la velocidad de formación del óxido.

La velocidad de formación de óxido es la velocidad electroquímica de crecimiento de la capa de óxido en la interfase entre aluminio y óxido de aluminio. Para una eficiencia de corriente del 100%, la velocidad de formación de óxido se puede calcular por la ley de Faraday de la electrolisis, que establece que se requieren 96.500 culombios (amperios-segundo) para formar un peso equivalente electroquímico de óxido.

Por lo que respecta a la velocidad de disolución del óxido, ésta se define como la velocidad de disolución de la película de óxido en la interfase óxido-electrolito. Este parámetro se determina experimentalmente,

ya que depende de varias variables.

Se pueden producir películas limitantes delgadas cambiando las condiciones de operación como sigue:

5	<u>Variable</u>	<u>Efecto sobre el Espesor de la Película</u>
	Aumento de temperatura	Disminución
	Aumento en la concentración del electrolito	Disminución
10	Aumento en el efecto disolvente del electrolito	Disminución
	Aumento en la densidad de corriente	Aumento
	Interrupción de la corriente	Disminución
15	Aumento de la agitación de la solución	Disminución

Con relación a la producción de películas de grado activo frente a los polímeros, se cree que la disolución del óxido que se produce durante la formación de la película limitante destruye las celdillas de óxido, las cuales, si bien se polarizan con un potencial anódico, dan como resultado la formación de una estructura de red cristalina defectuosa que posee centros cargados. La estructura de óxido obtenida es receptiva frente a los polímeros y conductora de la electricidad.

25 La conductividad eléctrica de la película de

óxido activo frente a los polímeros, en especial de las películas delgadas de espesores que pueden llegar a ser hasta de 0,76 micras, se determina colocando una varilla de cobre pulimentado de 2,54 cm de diámetro que tiene un peso de 347 gramos sobre la superficie, e imprimiendo un potencial de 20 voltios a través de la película de óxido anódica. Se ha medido una caída de solamente 40 a 200 milivoltios para 650 miliamperios para una película de óxido que ha demostrado ser receptiva frente a los polímeros. Para películas sustancialmente no conductoras, se ha observado una intensidad de corriente menor de 10 miliamperios para un voltaje comunicado de 20 voltios.

La velocidad de disolución del óxido que se determina experimentalmente, se ve afectada por el tipo y la concentración del electrolito, la temperatura de la solución, y también por el hecho de que la solución se agite o no. Así, si bien la velocidad de disolución puede variar con el cambio en la composición del electrolito, como se ha indicado arriba, este parámetro se puede determinar con facilidad mediante experimentos para cada composición dependiendo de la aleación de aluminio que se esté anodizando.

Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, se prefiere en la realización de la invención que

la anodización sea efectiva para producir el espesor de película limitante, ya que el espesor de película limitante no se ve afectado sustancialmente por la presencia de inhibidores en la solución de anodización.

5 Dado que la formación de la superficie activa frente a los polímeros para el espesor de película limitante se consigue proporcionando sustancialmente un estado estacionario o un equilibrio entre la velocidad de formación y la velocidad de disolución del óxido, es deseable que la velocidad de disolución durante el tratamiento de la superficie no exceda de la velocidad de formación en tal grado que se produzca una disolución completa de cualquier capa de óxido que pueda haberse formado inicialmente sobre la superficie. Esto podría
10 ocurrir en un sistema de flujo continuo si la temperatura y/o la agitación de la solución con relación a la superficie que se trata pudiesen, por una erosión excesiva, impedir toda formación de óxido. Así, la velocidad relativa entre la solución y el elemento de aluminio deberían ser preferiblemente tan próximas a cero como fuera posible, aun cuando esto no es esencial siempre que se evite la erosión de la superficie de óxido.
15 20

 Como ilustración de diversas realizaciones de la invención, se dan los ejemplos adicionales siguientes.
25

Ejemplo 2

El ácido sulfúrico es un ejemplo de un electrolito de anodización ácido convencional cuando se utiliza en concentraciones de 5 a 30 por ciento en volumen, p.ej. de 10% a 25% en volumen, con densidades de corriente de 107,6 a 269,1 amps/m² a temperaturas moderadamente bajas de 18,3 a 26,7°C. Las condiciones que anteceden producen en la práctica convencional generalmente un óxido que es denso y duro. Este óxido, sin embargo, no es activo frente a los polímeros, aún cuando es posible con él una cierta unión mecánica.

En la producción de una superficie activa frente a los polímeros con utilización de ácido sulfúrico, una lámina de aluminio pulimentada (de 5 cm de anchura por 15 cm de longitud y 1,60 mm de espesor, identificada como Aleación 3003) se somete a un decapado previo mediante (1) desengrasado con vapores de tricloroetileno; (2) remojado en una solución de decapado alcalina (decapante alcalino inhibido que contiene sales alcalinas básicas, agentes tensioactivos, y agentes emulsificantes) durante 90 segundos a 79,4°C; (3) enjuagado con agua durante 60 segundos a 48,9°C; (4) inmersión en ácido en una solución que contiene 50 por ciento en volumen de ácido nítrico durante 15 segundos; y (5) enjuagado con agua durante 30

segundos a aproximadamente 26°C. La lámina decapada se sumerge después en una solución de ácido sulfúrico al 15 por ciento en volumen a 54,4°C y se trata anódicamente a una densidad de corriente de 113,0 amps/m² durante 1,8 minutos a un voltaje continuo de 2,4. Después de ello, se retira la lámina, se enjuaga con agua a 24,4°C y se seca con tiro forzado de aire a 25,6°C. Como se deducirá del examen de la Fig. 9, la densidad de corriente empleada está dentro del intervalo preferido.

El tratamiento que antecede produjo una superficie activa frente a los polímeros que se caracterizó también por ser sustancialmente conductora de la electricidad.

A continuación del tratamiento, la lámina con la película o capa activa frente a los polímeros se sumergió en una solución de cloruro de vinilideno y tetrahidrofurano que contenía 60 gramos por litro del cloruro de vinilideno durante aproximadamente 3 segundos para proporcionar un revestimiento de capa de 5,08 micras que se secó al aire a 25,6°C. El área recubierta sin secar exhibía una adhesión muy satisfactoria cuando la lámina se dobló sobre sí misma en un ángulo de 180 grados y se sometió a un ensayo de adherencia de película por tracción sobre el borde doblado con cinta adhesiva o cin

ta Scotch aplicada a la superficie del revestimiento. Para demostrar que la adhesión era algo más que una simple adhesión mecánica, se sometió la lámina a un ensayo CASS durante 17 horas, después de lo cual se realizaron los ensayos de flexión y adherencia sobre otras porciones de la lámina. La lámina, después del ensayo CASS, exhibía una adhesión muy satisfactoria, y la evaluación CASS era como mínimo aproximadamente 8.

Los ensayos han demostrado que el comportamiento de los electrolitos se ve afectado por diversos parámetros. Por ejemplo, los electrolitos se comportan de un modo diferente unos de otros a diversas temperaturas y densidades de corriente. Por ejemplo, el ácido sulfúrico proporciona una adhesión muy satisfactoria después del ensayo CASS si la capa activa frente a los polímeros se produce a 75,6°C en un tiempo de tratamiento de 7,5 minutos y a una densidad de corriente de 645,9 amps/m² (a 29,1 amps-seg/cm² ó 4.844 amp-min/m²). En cambio, cuando la lámina de aluminio se trató a 48,9°C durante el mismo tiempo de tratamiento (7,5 minutos) a una densidad de corriente de 645,9 amps/m² (4.844 amp-min/m²), la adherencia del revestimiento de cloruro de vinilideno era deficiente después del ensayo CASS, aun cuando la adherencia resultó ser muy satisfactoria antes del ensayo CASS. Dejando que la temperatura descendiera hasta 48,9°C, el

tiempo de tratamiento no fue suficiente para producir el espesor de película limitante y, con él, la superficie activa frente a los polímeros. En cambio, dicho tiempo de tratamiento de 7,5 minutos fue suficiente a 75,6°C.

5

El ácido fosfórico parece dar resultados satisfactorios dentro de un intervalo relativamente amplio de temperaturas; p.ej. entre 16,1°C y 43,3°C y superiores, y en un intervalo que va desde 5 a más de 20 por ciento en volumen. Una solución al 15 por ciento en volumen de ácido fosfórico dió resultados excelentes sobre la lámina de Aleación 3003 (decapada como en el Ejemplo 1) cuando se revistió con cloruro de vinilideno tanto antes como después de un ensayo CASS de 17 horas.

10

15

Una solución de electrolito que contenía 3,8% en peso de carbonato de sodio dió resultados muy satisfactorios a una temperatura de 40°C y 193,8 amps/m² (4.844 amp-min/m²) con cloruro de vinilideno (con un tiempo de tratamiento de 25 minutos). En cambio, se obtuvieron resultados deficientes a 27,2°C y 107,6 amps/m² para 45 minutos de tiempo de tratamiento (4.844 amp-min/m²), tanto antes como después del ensayo CASS, debido al hecho de que el tiempo de tratamiento no fue suficiente para formar el espesor de película limitante y, con él, la superficie activa frente a los polímeros.

20

25

En el caso de una solución de electrolito que contenía 10% en peso de ácido oxálico, se obtuvo una adhesión muy satisfactoria del cloruro de vinilideno a una temperatura comprendida entre 54,4 y 60,6°C para una densidad de corriente de aproximadamente 290,6 a 366,0 amps/m² (4.844 amp-min/m²), mientras que se obtuvo una adhesión deficiente a 538,2 amps/m² (4.844 amp-min/m²) a 25°C y 376,7 amps/m² (4.844 amp-min/m²) a una temperatura de 46,1°C.

Análogamente, se han obtenido resultados muy satisfactorios con soluciones de ácido crómico (p.ej. al 5% en peso) a temperaturas de 65,6°C a 76,7°C, para 409,0 a 753,5 amps/m² (4.844 amps-min/m²) antes y después de un ensayo CASS de 17 horas con cloruro de vinilideno, mientras que se obtuvieron resultados deficientes a 43,0 amps/m² (4.844 amp-min/m²) a 26,7°C.

Los resultados deficientes que anteceden se debieron al hecho de que el tiempo de anodización no fue suficiente para alcanzar el espesor de película limitante y la superficie activa frente a los polímeros que lleva consigo.

Como son particularmente deseables tiempos de tratamiento cortos y películas delgadas en la realización de un procedimiento continuo comercialmente, se prefiere un electrolito que contenga ácido fosfórico.

Ejemplo 3

5 Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, cuando la velocidad de disolución del óxido de aluminio excede de la velocidad de formación, no se obtiene una superficie de óxido activa frente a los polímeros. Esto está ilustrado por lo que sigue.

10 Una lámina de aluminio pulimentada de 5 x 15 cm (Aleación 3003) se decapó como se describe en el Ejemplo 2 y se trató después de ello anódicamente en una solución al 20 por ciento en volumen de ácido fosfórico como electrolito a 52,8°C y a 258,3 amps/m² durante 0,8 minutos. Se aplicó luego un revestimiento de cloruro de vinilideno como en el Ejemplo 2, evaluándose análogamente la lámina antes y después del ensayo CASS de 17 horas. Debido a una velocidad de disolución bastante alta, no se obtuvo una superficie activa frente a los polímeros, como resultado de lo cual el revestimiento de cloruro de vinilideno aplicado exhibió una unión deficiente antes y después del ensayo CASS. En cambio, a 301,4 amps/m² durante 0,8 minutos, se obtuvo una adherencia muy satisfactoria después del ensayo CASS de 17 horas.

25 Análogamente, se ensayó la misma aleación a 27,8°C, anodizándose una de ellas en ácido fosfórico al 20% duran-

te 10 minutos, a $21,5 \text{ amps/m}^2$, y la otra durante 10 minutos a $25,8 \text{ amps/m}^2$. La última tenía una superficie activa frente a los polímeros como se evidenció por una adherencia muy satisfactoria del cloruro de vinilideno al cabo del ensayo CASS de 17 horas. La lámina que se había sometido a la densidad de corriente más baja tenía una velocidad de disolución excesiva, y no produjo un revestimiento adherente.

Los datos de las Tablas 2 y 3 ilustran cómo puede manipularse el sistema de electrolito constituido, por ejemplo, por ácido sulfúrico o ácido fosfórico, ajustando la densidad de corriente y la temperatura para evitar una velocidad de disolución excesiva y asegurar que se alcanza el espesor de película limitante para el cual se obtiene sustancialmente un equilibrio entre la velocidad de formación y la velocidad de disolución, formándose una superficie activa frente a los polímeros.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra cómo puede convertirse un elemento de aluminio anodizado convencionalmente en una superficie activa frente a los polímeros.

Para convertir la superficie de un elemento oxidado convencionalmente en una que era activa frente a los

polímeros, se decapó una lámina de aluminio pulimentada de 10 x 15 cm (Aleación 5557) como se describe en el Ejemplo 2 y se anodizó convencionalmente en un electrolito de ácido sulfúrico al 15 por ciento en volumen durante 15 minutos a 172,4 amps/m² y a una temperatura de 23,9°C. Este tratamiento produjo una capa de óxido dura y densa que poseía brillo especular. Después de enjuagar con agua y secar con tiro forzado de aire a 25,6°C, se cortó la lámina para proporcionar dos muestras, de tamaño 5 x 15 cm. Una de las muestras con la capa de óxido densa y dura se revistió con cloruro de vinilideno como en el Ejemplo 2, pero el revestimiento no se adhirió y pudo desprenderse fácilmente.

La otra muestra con la capa de óxido dura se trató anódicamente en una solución de ácido fosfórico al 15 por ciento en volumen durante 2 minutos a 215,3 amps/m² a una temperatura de 43,3°C, y su óxido se modificó por disolución parcial para producir una superficie activa frente a los polímeros. Después de enjuagar con agua y secar con tiro forzado de aire la lámina a 25,6°C, se aplicó un revestimiento de cloruro de vinilideno como en el Ejemplo 2. El revestimiento de polímero exhibía una adhesión excelente antes y después de un ensayo CASS con 17 horas de exposición.

Un revestimiento de polímero para los fines de

esta invención, se considera generalmente satisfactorio cuando exhibe una calificación de 7 como mínimo después del ensayo CASS de 17 horas.

5

Ejemplo 5

La finalidad de este ejemplo es ilustrar el amplio espectro de materiales polímeros que pueden unirse por adherencia al aluminio de acuerdo con la invención. Se decaparon láminas de aluminio (Aleación 3003) de tamaño 5 x 15 cm como en el Ejemplo 2, y se trataron anódicamente en solución de ácido fosfórico al 15 por ciento en volumen durante 5 minutos a 43,3°C y a una densidad de corriente de 193,7 amps/m² para formar un óxido de espesor limitante caracterizado por la superficie activa frente a los polímeros. Los materiales ensayados y los resultados obtenidos se dan en las Tablas 4 y 5 como sigue:

20

25

20.4.74

25 20 15 10 5

TABLA 4

Ensayo N ^o .	Polímero	Disolvente	Concentración de polímero	Método de Aplicación	Condiciones de Secado
1A	Poli(cloruro de vinilideno)	Tetrahidrofurano	6 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa min a 137,8°C
2A	Poli(cloruro de vinilideno)	Tetrahidrofurano	6 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado al aire a 25,6°C
3A	Poli(cloruro de vinilideno)	Dispersión acuosa	20 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa min a 137,8°C
4A	Poli(fluoruro de vinilideno)	Dimetilformamida	6,7 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado al aire a 25,6°C; secado en estufa 1 h. a 150°C.
5A	Resina epoxídica	MIBC/xileno/tolueno (a)	27 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 1,5 h. a 100°C
6A	Resina de silicona	Tolueno/IPA/xileno	12,5 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado al aire a 25,6°C
7A	Resina acrílica	Tolueno	20 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 1 h. a 65°C
8A	Resina acrílica	Tolueno	20 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado al aire a 25,6°C

5

10

15

20

25

(continuación Tabla 4)

Ensayo N ^o	Polímero	Disolvente	Concentración de polímero	Método de Aplicación	Condiciones de Secado
9A	Poliuretano	Tetrahidrofurano	10 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 1 h. a 65°C
10A	Poliuretano	Tetrahidrofurano	10 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado al aire a 25,6°C
11A	Poliuretano	Acetato de cellosolve/tolueno	18,6 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 1 h. a 100°C
12A	Policarbonato	Cloruro de metileno	10 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 1 h. a 65°C
13A	Policarbonato	Cloruro de metileno	11 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado al aire a 25,6°C
14A	Poli(tetrafluoretileno)	Dispersión acuosa	30 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 15 min a 482,2°C
15A	Poliimida	Dimetilformamida	20 w/o	Revestimiento por inmersión	Secado en estufa 30 min a 148,9°C + 2 min a 315,6°C

(a) MIBC significa metil-isobutil cetona.

TABLA 5

En- sa- yo Núm.	Espesor de Políme ro, micras	Características Comparativas de Unión de la Superficie. - Superficie preparada co mo en la Práctica de la Invención.	
		Adhesión antes de la Exposición a CASS	Adhesión después de la Exposición a CASS du- rante 56 horas
1A	3,81	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
2A	3,81	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
3A	15,24	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
4A	15,24	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
5A	2,54	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
6A	2,54	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
7A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
8A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
9A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
10A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
11A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
12A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
13A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
14A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria
15A	<25,4	Muy satisfactoria	Muy satisfactoria

(b) Láminas de Aleación de Aluminio 3003, de 5 x 15 cm de tamaño, decapadas como se ha indicado en el Ejemplo 1 y tratadas anódicamente utilizando electrolito de ácido fosfórico al 15 por ciento en volumen durante 5 minutos a 43,3°C y una densidad de corriente de 193,7 amps/m².

Los resultados de las Tablas 4 y 5 demuestran la capacidad total de la superficie activa frente a los polímeros producida por la invención para proporcionar una ad

herencia excelente con un amplio espectro de polímeros incluso después de 56 horas de ensayo CASS. Se observará que incluso el poli(tetrafluoroetileno), el material polímero más difícil de unir a un substrato, exhibió una adherencia excelente a la superficie activa frente a los polímeros.

Ejemplo 6

El objeto de este ejemplo es demostrar que la invención es aplicable a una extensa gama de productos de aleación de aluminio.

Láminas pulimentadas de una extensa gama de aleaciones que se indican en la Tabla 6 se decaparon como en el Ejemplo 2 y se trataron luego anódicamente en ácido fosfórico al 15 por ciento en volumen a 43,3°C y 215,3 amps/m² durante 5 minutos. Después de ello, se aplicó un revestimiento de cloruro de vinilideno de la manera descrita en el Ejemplo 2 y se evaluaron todas y cada una de las láminas revestidas después de 17 horas de exposición al ambiente CASS. Se observó una adhesión muy satisfactoria para todas las aleaciones ensayadas.

TABLA 6 .- Características de Unión de la Superficie del Aluminio Puro Tratado y de Aleaciones de Aluminio Tratadas^(a)

	Alea- ción de Alu minio Núm.	Tamaño de la muestra, cm	Adhesión del Revestimiento de cloruro de vinilideno ^(b) al ca bo de 17 horas de Exposición a CASS
5			
	Aluminio co mercialmente puro		
10	1100	2,5 x 15	Muy satisfactoria
	2014	5 x 15	Muy satisfactoria
	2025	7,5 x 10	Muy satisfactoria
	3003	5 x 15	Muy satisfactoria
	5005	5 x 15	Muy satisfactoria
15	5255	5 x 15	Muy satisfactoria
	5456	7,5 x 10	Muy satisfactoria
	5557	7,5 x 10	Muy satisfactoria
	5657	5 x 15	Muy satisfactoria
	6061	7,5 x 10	Muy satisfactoria
20	6063	5 x 15	Muy satisfactoria
	7075	5 x 15	Muy satisfactoria

- 25 (a) Las láminas se decaparon y se sumergieron en ácido como se ha indicado en el Ejemplo 2 antes de someterse al tratamiento anódico durante 5 minutos en solución de ácido fosfórico al 15% en volumen a 43,3°C y a una densidad de corriente de 215,3 amps/m².
- (b) Las láminas se revistieron como se ha indicado en el Ejemplo 2.

Ejemplo 7

5 Ensayos realizados han demostrado que la su-
perficie activa frente a los polímeros es estable al ca-
lor a una temperatura bastante alta sin perder sustancial-
mente sus características. Una lámina de 10 x 15 cm (Alea-
ción 3003) se sometió a un tratamiento previo como en el
Ejemplo 2 y se dotó luego de una superficie activa frente
10 a los polímeros tratando anódicamente la lámina en una so-
lución de ácido fosfórico al 15 por ciento en volumen a
43,3°C y 172,2 amps/m² durante 5 minutos. Después de en-
juagar con agua y secar con tiro forzado de aire a 25,6°C,
la superficie activa frente a los polímeros se ensayó en
15 cuanto a conductividad eléctrica colocando el extremo de
una varilla de cobre pulimentada de 2,5 cm de diámetro,
que pesaba 347 gramos, sobre la superficie e imprimiendo
un potencial de 20 voltios a través de la capa de la su-
perficie activa frente a los polímeros. Se encontró una
20 caída de potencial de 70 milivoltios a 650 miliamperios,
lo que indicaba que la superficie activa frente a los po-
límeros era sustancialmente conductora de la electricidad.

Después de ello, se calentó la lámina a 537,8°C
al aire durante 2 horas. Después de enfriar, se encontró
25 que la conductividad eléctrica permanecía inalterada. La

lámina se recubrió después con cloruro de vinilideno como en el Ejemplo 2 y exhibió una adherencia excelente al substrato de aluminio al cabo de 17 horas de ensayo CASS.

5 Una solución de decapado y un método que se han encontrado particularmente preferibles en la preparación de la superficie para la anodización electrolytica a fin de producir la estructura o superficie activa frente a los polímeros, son como sigue:

10 La lámina, que puede desengrasarse o no con vapores de disolventes, se sumerge en una solución que contiene los siguientes ingredientes:

<u>Producto Químico</u>	<u>% en Peso de Sal Total</u>	<u>Concentración de la Solución</u>
15 Fosfato trisódico	19,8	59,9 g/l.
Carbonato potásico	13,6	41,2 g/l.
Cromato potásico	66,6	202,2 g/l.

20 Se sumerge la lámina en la solución anterior durante 1 a 3 minutos a una temperatura comprendida entre 76,7°C y 79,4°C. Se enjuaga después la lámina durante aproximadamente 60 segundos a 48,9°C y se somete luego al tratamiento anódico siguiente en, por ejemplo, solución de ácido fosfórico al 20 por ciento en volumen. La densidad de corriente preferida es sólo ligeramente inferior a aque

25

lla que produce una película de óxido iridiscente con una cantidad de carga de aproximadamente 215,3 amperios-minuto/m². El electrolito se mantiene a 43,3°C, y el tiempo de tratamiento es aproximadamente de 15 a 30 segundos. A continuación del tratamiento de anodización, se retira la lámina, se enjuaga con agua a aproximadamente 25,6°C y se seca con tiro forzado de aire a aproximadamente 25,6°C previamente a la aplicación de un revestimiento de polímero.

Otro método de decapado de la lámina de aluminio consiste en emplear una suspensión acuosa espesa de óxido de magnesio. Como ilustración de este método en la producción de un revestimiento de politetrafluoroetileno (Teflón), se da el ejemplo que sigue:

Ejemplo 8

Se somete a decapado una lámina de aluminio pulimentada a brillo de 5 cm de anchura por 15 cm de longitud y 1,65 mm de espesor (AA 1100), como sigue: (1) limpiando la superficie de la misma con un taco de algodón saturado con una suspensión acuosa espesa de óxido de magnesio y agua y (2) enjuagando con agua mientras que se frota la superficie con una pieza limpia de algodón para ase

5 5 10 15 20 25

gurar la eliminación completa de cualquier cantidad de óxido de magnesio de la superficie del aluminio. A continuación del decapado, se trata la lámina anódicamente en una solución de ácido sulfúrico al 12 por ciento en volumen a aproximadamente $21,5 \text{ amps/m}^2$ durante un período de 10 minutos ($215,3 \text{ amp-min/m}^2$), manteniéndose la temperatura del electrolito a aproximadamente $43,3^\circ\text{C}$. Este tratamiento está calculado para dar una película de óxido activa frente a los polímeros de aproximadamente 0,50 micras de espesor. Después del tratamiento anódico, se retira la lámina, se enjuaga con agua y se seca con tiro forzado de aire a $25,6^\circ\text{C}$. El revestimiento de politetrafluoroetileno se aplica a la superficie mediante (1) inmersión de la lámina tratada en una dispersión acuosa de tetrafluoroetileno al 45% durante aproximadamente 15 segundos y retirada lenta de la misma para proporcionar una película húmeda delgada, (2) secado de la película a 85°C en el aire, (3) secado en estufa de la película secada al aire a $190,6^\circ\text{C}$ durante 3 minutos para volatilizar cualquiera de los agentes humectantes presentes, y (4) fusión posterior de la película manteniéndola para ello en estufa a $387,8^\circ\text{C}$ durante 3 minutos a fin de proporcionar un revestimiento fuertemente unido de Teflón.

La adhesión del revestimiento se ensaya rayando la superficie revestida con una serie de líneas cruzadas

separadas entre sí 1,19 mm que atraviesan todo el espesor del revestimiento, y tirando luego del área rayada después de la aplicación de cinta adhesiva a la misma. El revestimiento no se desprende, lo cual demuestra que el mismo está adherido fuertemente a la superficie de aluminio a través de la superficie de óxido activo frente a los polímeros.

Como ejemplos de composiciones de baño ácido de electrolito (acuosas), se dan las siguientes:

- A) ácido fosfórico: 5% en volumen a 30% en volumen; p.ej., 10% en volumen a 25% en volumen;
- B) ácido sulfúrico: 5% en volumen a 30% en volumen; p.ej. 10% en volumen a 25% en volumen;
- C) ácido oxálico: 1% en peso hasta saturación, en peso;
- D) ácido crómico: 1% en peso a 25% en peso.

Con respecto a los electrolitos que anteceden, hablando en términos generales, cuanto mayor es la temperatura, tanto mayor es la densidad de corriente requerida para llevar a cabo la formación de las estructuras de óxido activo frente a los polímeros y tanto más corto el tiempo de tratamiento. En cualquier caso, para una aleación particular, el tiempo empleado para un electrolito particular,

una composición particular, etc., debería ser suficiente para efectuar una disolución parcial del óxido anódico.

5 La invención es fácilmente adaptable a un procedimiento continuo por el cual la solución o el elemento que se está tratando se mueven uno con relación al otro empleando para ello un sistema de aparatos para la realización de dos operaciones in situ, a saber: (1) desprender la capa de óxido natural del elemento de aluminio y proporcionar así una superficie de aluminio decapada; y 10 (2) formar una capa del óxido activo frente a los polímeros. El procedimiento continuo es ventajoso en el sentido de que puede conseguirse y mantenerse un equilibrio controlado seleccionando la densidad de corriente que corresponde a una película delgada que es activa frente a 15 los polímeros en un tiempo mínimo.

Una realización ilustrativa del método y el aparato de la invención se muestra en sus líneas generales en la Fig. 1, para el tratamiento continuo destinado a la 20 producción industrial de material de aluminio en varilla, banda, u hoja 10, que se desplaza de izquierda a derecha. Las etapas de desprendimiento y oxidación arriba indicadas tienen lugar en una sola zona 11, después de lo cual el aluminio así oxidado se enjuaga con agua en 12 y se seca al aire en 13, antes de la aplicación del polímero en 14 25

y del tratamiento en estufa (si es necesario) en 15.
Por regla general, el tratamiento del aluminio en 11
comprende un sistema de electrolito que circula con-
tinuamente, que implica un elemento de descarga de flu-
jo o electrodo de cabezal de pulverización 16, dispues-
to encima del aluminio 10 y que inunda el mismo con el
electrolito; un colector 17 recibe el electrolito des-
pués del contacto con el aluminio 10; y una tubería
18 señalada por una línea rayada, que incluye una bom-
ba 19, se representará para dar una idea del completa-
miento del sistema de circulación. Preferiblemente, el
electrodo 16 está excitado como cátodo, y el aluminio
10 es el ánodo, como se sugiere por las indicaciones
de polaridad en 16 y un elemento 20 de zapata de con-
tacto de aluminio. El elemento de aluminio puede ser
estacionario, y el electrolito puede dirigirse hacia
el mismo a un caudal relativamente alto.

Los medios de tratamiento 11 se representan
con mayor detalle en las Figs. 2 y 3, en las cuales el
material 10 de barra de aluminio se representa avanza-
do continuamente en la dirección de derecha a izquier-
da. Durante su paso a través de los medios 11, el alu-
minio 10 es guiado sobre los rodillos de soporte 21-
22, los cuales pueden ser accionados continuamente por
un medio 23. Los rodillos 21-22 están articulados por

cojinetes fijos (por medios no representados) y preferiblemente están ajustados para su inmersión parcial constante en el electrolito, para un nivel normal de electrolito, en el colector 17. El colector 17 puede ser un plato rectangular, que tiene un desagüe central 24 que incluye orificios 25 por los cuales puede mantenerse un nivel de electrolito deseado normal 26 en el plato 17; un filtro 27 limpia el electrolito antes de volver a un depósito o colector 28, desde el cual la bomba 19 pone en recirculación electrolito limpio.

El electrodo de pulverización 16 se muestra en la Fig. 3 como una caja delgada y generalmente rectangular y sustancialmente cerrada, que tiene una anchura W que se superpone y se extiende más allá de las dimensiones de anchura efectiva W' del aluminio 10 a tratar; su dimensión de longitud L (Fig. 2) se extiende sustancialmente a lo largo de la trayectoria de movimiento del aluminio 10 y se muestra dispuesta centrada entre los rodillos 21 y 22. La superficie de fondo 29 del cabezal 16 está agujereada o reforzada de algún otro modo, siendo el área efectivamente abierta de la superficie preferiblemente tal, en relación con el caudal y la presión del electrolito suministrada por la bomba 19, que corrientes continuas (en lugar de gotitas) de electrolito atraviesan el espacio relativamente corto que hay hasta la superficie superior del aluminio 10, y tal

que estas corrientes inciden continuamente sobre la misma e inundan así la totalidad de la superficie superior expuesta del aluminio 10. El cabezal 16 puede incluir una tubería de suministro vertical 30, guiada para el ajuste de su posición vertical (sugerido por los medios de cremallera y piñón 31) y que forma parte del circuito de suministro 18, a través de una conexión flexible 32. Un elemento de escobilla flexible 33, fijado al extremo de salida del cabezal 16, sirve para separar por escurrido la mayor parte del electrolito del aluminio 10 antes del paso del mismo más allá del área de recogida del plato 17. Con el fin de mantener una condición de temperatura de electrolito deseada, en la descarga del aluminio 10, se muestran los medios de calentamiento 34 en el depósito 28, alimentados a su vez por medios 35 que tienen una provisión de control 36 que responde a la información instantánea de un detector o testigo de calor 37 (tal como un termopar, un termistor de perla, o análogo) conducido por y expuesto al interior inundado del cabezal 16. El contorno imaginario prismático rectangular 38 sobre el plato 17 y sobre el electrodo 16, se entenderá que sugieren medios limitantes de las salpicaduras que desempeñan la función adicional de una campana de ventilación, con medios de salida a la atmósfera 39.

Durante su empleo, la bomba 19 establece corrientes líquidas plurales de electrolito entre el cabezal 16 y el aluminio, completando así el circuito eléctrico para el tratamiento anódico del aluminio mediante la zapata de contacto de aluminio 20. El número de estas corrientes y su caudal aseguran un recubrimiento líquido de la totalidad del área de la superficie superior del aluminio, prácticamente durante todo el tiempo de paso bajo el cabezal 16. La superficie del fondo del aluminio habrá sido mojada previamente (con el electrolito del plato 17) durante el tiempo en que el aluminio se halle expuesto a la descarga de pulverización; así, el electrolito que incide sobre la superficie superior del aluminio y rebosa sobre los bordes laterales del mismo será aspirado automáticamente bajo el aluminio, asegurando el recubrimiento total del aluminio durante su exposición al cabezal 16.

En una aplicación típica y satisfactoria de la invención, es indiferente que el aluminio a tratar esté revestido con un óxido de aluminio formado naturalmente o que la muestra sea de una variedad "anodizada" comercialmente asequible. Carece asimismo de importancia el que la muestra haya sido decapada químicamente o no; por ejemplo, una muestra sucia de grasa se desengrasa y se decapa rápidamente; de tal modo que el tratamiento deseado se puede llevar a cabo sin obstáculo. El electrolito

puede estar constituido por una solución de ácido fosfórico de concentración comprendida entre 5 y 30 por ciento en volumen. Un baño que contiene ácido fosfórico al 20 por ciento en volumen y 4,5% en peso de ácido oxálico se ha encontrado útil para la fabricación de productos de aluminio revestidos de polímero.

Con el breve tiempo de exposición indicado anteriormente en esta Memoria, el espesor del sustrato de la capa activa frente a los polímeros puede ser del orden de aproximadamente 0,025 micras y puede llegar a ser hasta 3,8 o 6,4 micras y, más preferiblemente, hasta aproximadamente 0,76 micras.

En la realización de las Figs. 4 a 6, el electrodo de pulverización 16 está reemplazado por un conjunto de electrodos de rodillo 41-42-43-44-45, porosos, separados y paralelos, suministrados internamente con electrolito procedente del medio de distribución 40 conectado a la fuente 18, y que se hallan continuamente en contacto de mojado con la superficie superior de la banda de aluminio.10. Como se muestra (Fig. 5), estos rodillos comprenden un elemento 46 de soporte tubular interior no rotatorio, fijo a su tubo 46' de suministro de electrolito y que se extiende, en relación de soporte concéntrica prácticamente a todo lo largo del eje longitudinal de un elemento 47 de rodillo tubular exterior poroso; el elemento poroso 47 puede ser un cesto perforado rígido o semi-rígido con una cubierta

de tejido de material inerte al electrolito. Medios de soporte adecuados (no representados) soportan el elemento exterior de tal modo que pueda girar alrededor del elemento interior 46, y una rueda catalina 48 existente en un extremo del elemento 47 permite su rotación conducida. Como se muestra, un medio de cadena articulada 49 transmite el movimiento de rotación a todas las ruedas catalinas al mismo tiempo, a una velocidad sincronizada con la de introducción del aluminio 10 de tal modo que se establezca un contacto o casi-contacto "sin deslizamiento" de los medios de mojado 47 con la superficie superior de la banda de aluminio que pasa. Un tapadera 50 cierra el extremo no conducido de cada rodillo (41), y dicha tapadera puede estar soportada por cualquiera de los elementos tubulares 46 o 47.

Como se muestra en la Fig. 5, el cuerpo cilíndrico del elemento interior 46 está abierto en una de sus partes, por ejemplo por medio de una ventana 51, de extensión angular limitada que puede, por regla general, ser hasta aproximadamente 90° . Tal abertura localiza el flujo radial hacia el exterior del electrolito a fin de inundar el elemento poroso exterior giratorio 47 inmediatamente antes de su relación de contacto o casi-contacto con el aluminio 10, de tal modo que la velocidad de la solución con relación al elemento 10 esté tan próxima

a cero como sea posible, a fin de reducir al mínimo la erosión de la capa de óxido. Durante el funcionamiento, la Fig. 6 muestra que se establece una pared "compacta" 52 de electrolito líquido por cada rodillo (41,42...45) en contacto íntimo de inundación con la totalidad de la extensión de la superficie superior de la banda de aluminio que pasa 10; este electrolito se derrama por los bordes del aluminio, y una fracción sustancial de aquél fluye sobre la superficie inferior previamente mojada del aluminio. Si se desea, pueden proveerse rodillos inferiores 55-56-57-58-59, generalmente semejante a los rodillos 41-42-43-44-45, para contacto y acción de mojado similares con la superficie inferior del aluminio. Tales rodillos inferiores deberían moverse preferiblemente en la dirección opuesta a los rodillos superiores, para una relación similar de no-deslizamiento con la banda de aluminio que pasa como se sugiere por medio de las flechas. Los rodillos inferiores pueden suministrarse también internamente con electrolito de nueva aportación (con una abertura 51' para inundación local por flujo radial interno en la región inmediatamente anterior a la de contacto con el aluminio), pero se considera preferible atenerse a la acción de mojado que puede conseguirse por inmersión parcial de los rodillos inferiores en el electrolito

del plato colector, como se muestra en la Fig. 6; en el último caso, no es necesario en absoluto, por supuesto, suministrar internamente los rodillos inferiores. El contacto eléctrico se representa en la zapata 20 que establece conexión con el aluminio y en 53 que establece conexión con el distribuidor que suministra electrolito al conjunto de rodillos superiores y cabezal.

La disposición de la Fig. 7 ilustra la aplicación de la invención al tratamiento de un material de aluminio de sección contorneada, como por ejemplo la sección en forma de L o angular del elemento continuo 10'. El material 10' se trata por medio de rodillos de mojado con electrolito superiores e inferiores 60-61. El rodillo superior 60 se caracteriza externamente por una superficie convexa de revolución que se adapta, en relación de contacto o de casi-contacto, a las superficies cóncavas del aluminio cuando éste pasa por la región de tratamiento. De modo análogo, el rodillo inferior 61 se caracteriza externamente por una superficie de revolución cóncava o en V que se adapta a las superficies convexas de la banda de aluminio que avanza. Ambos rodillos 60-61 pueden ser de la naturaleza inundada internamente que se ha descrito en relación con las Figs. 4 a 6; sin embargo, en la forma que se representa, un cabezal de mojado en el cátodo 62 que tiene una superficie inferior cóncava provista de abertura (s) pro-

5 porciona un flujo continuo de electrolito al rodillo superior 60. Ambos rodillos 60-61 pueden estar cubiertos de tela, para arrastre máximo del electrolito y para asegurar una pared "compacta" de líquido desde el cátodo (62) al ánodo (10).

10 En la realización del procedimiento continuo, se empleó un aparato similar al que se muestra en las Figs. 1 a 3, en el cual se utilizó una pieza extruida de Aleación 6063 de aluminio de 4,45 cm de anchura y 3,18 mm de espesor. La pieza extruida o elemento de aluminio se dispuso de tal modo que constituyera el ánodo, y se ajustó el flujo de electrolito a 7 litros/

15 minuto con un voltaje aplicado de corriente continua de 30, desplazándose el elemento de aluminio (de 1,22 m de longitud) a una velocidad que no excedía de 0,91 m por minuto. Cada pieza extruida se arrastró a través de la zona de reacción a la velocidad deseada, controlándose la temperatura del electrolito pulverizado a aproximadamente 50°C y estando comprendida la densidad

20 de corriente entre aproximadamente 129,2 y 296,0 amps/ m^2 para tiempos de retención de 10 a 60 segundos. Las piezas extruidas tratadas se enjuagaron después de ello con agua fría a 23,9°C y se secaron con tiro forzado de aire a 25,6°C. Se evaluaron las características

25 de unión a los polímeros con un revestimiento de cloru-

ro de vinilideno que se aplicó a las piezas de ensayo sumergiéndolas en una solución que contenía 60 g de polímero por litro de tetrahidrofurano, después de lo cual las piezas revestidas se sacaron al aire a la temperatura ambiente. Como en los ejemplos previos, se ensayó la adhesión antes y después de 17 horas de CASS doblando la pieza extruida 90° (lo que hizo que el metal se agrietase) y aplicado después cinta adhesiva a la zona doblada y tirando hacia fuera de la misma (ensayo de adherencia de película). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7 como sigue:

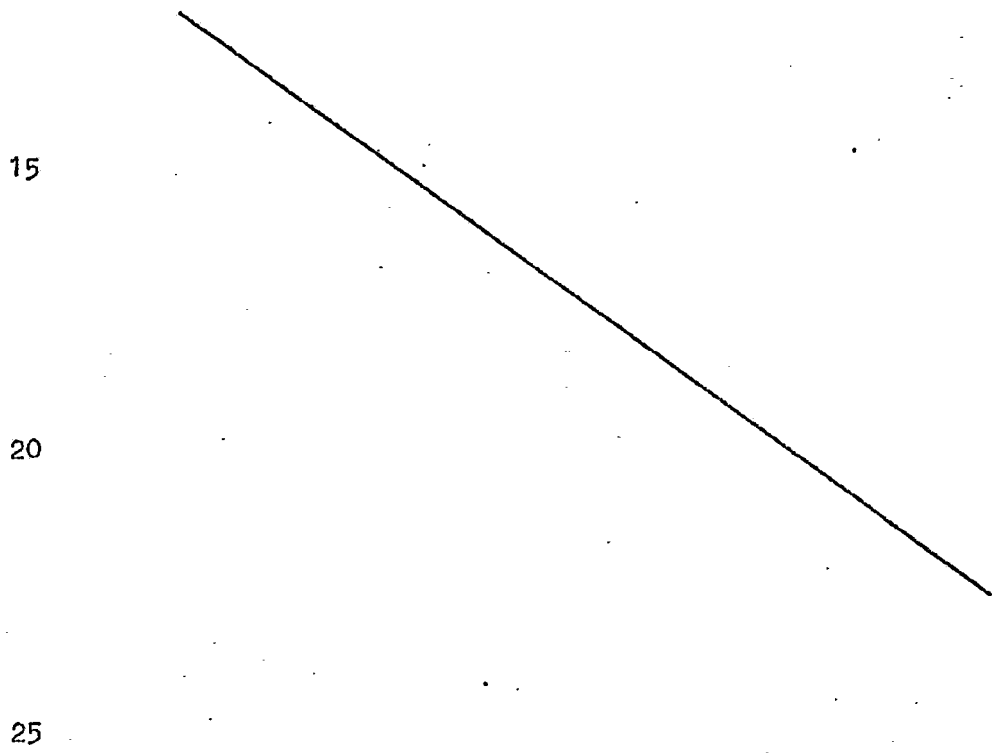


TABLA 7: Resumen del Trabajo Experimental Ilustrativo de la Posibilidad de Realización Simultánea del Decapado y Pretratamiento de Elementos de Aluminio para Proporcionar una Capa Activa Frente a los Polímeros sobre una Base Continua (a).

Condiciones de Tratamiento Anódico			Extrusión		Características de Unión Basadas en el Revestimiento de Cloruro de Vinilideno (b)		
Ejemplo Núm.	Temperatura, °C	Densidad de corriente, amp/m ²	Tiempo de retención, segs.	Velocidad de Alimentación Equivalente, m/min	Adhesión antes de la Exposición a CASS (c)	Adhesión después de 17 h. de Exposición a CASS (c)	
					Cara superior	Cara inferior	Cara superior inferior
<u>Acido fosfórico al 20% en volumen y 4,5% en peso de ácido oxálico</u>							
16A	50	290,6	30	0,30	Muy buena	Muy buena	Muy buena
17A	50	290,6	20	0,46	Muy buena	Muy buena	Muy buena
18A	50	290,6	15	0,61	Muy buena	Muy buena	Muy buena
19A	50	290,6	10	0,91	Deficiente	Deficiente	Deficiente
20A	50	290,6	15	0,61	Muy buena	Muy buena	Muy buena (d)
21A	50	290,6	10	0,91	Deficiente	Deficiente	Deficiente

(a) Las piezas extruidas, de 4,45 cm de anchura por 3,18 mm de espesor, no se decaparon antes del tratamiento.

(b) Piezas de 15 cm de longitud, que se revistieron como se ha indicado en el Ejemplo 2.

(c) La adhesión del revestimiento se basó en una flexión de 90 grados y un ensayo de adherencia de película con cinta adhesiva.

(d) Piezas extruidas de 1,22 m se hicieron pasar a través de la zona de reacción a la velocidad de alimentación indicada para simular un sistema de alimentación continua.

5 Las piezas extruidas de aluminio que se trata-
ron de acuerdo con la invención, contenían óxido natural
con manchas de grasa y huellas dactilares sobre las mis-
mas que eran visibles antes del tratamiento. Las áreas
originales de contaminación de la superficie se marcaron
con una punta de trazar. Después de tratamiento, el óxi-
do natural había sido eliminado por completo, junto con
las manchas de grasa y las huellas dactilares.

10 En condiciones semejantes, el tiempo de trata-
miento mínimo requerido para proporcionar una superficie
activa frente a los polímeros era aproximadamente el mis-
mo para piezas extruidas estacionarias o que se desplaza-
sen continuamente.

15 El electrolito constituido por los ácidos fos-
fórico y oxálico exhibía un poder de deposición electro-
lítica satisfactorio, y se espera que el electrolito sea
capaz de proporcionar una superficie activa frente a los
polímeros sobre formas muy complejas. Como puede verse
en los Experimentos 16A a 21A, se obtuvo una superficie
20 activa frente a los polímeros en la cara inferior de las
piezas extruidas sin ayuda de un cátodo en dicha cara.

25 Se cree, de acuerdo con el análisis infrarrojo,
que la excelente adhesión obtenida con la diversidad de
materiales polímeros diferentes es debida al efecto com-
binado de la estructura cristalográfica del óxido que
da lugar aparentemente a que las películas de polímero

5 sufran una modificación estructural en la interfase, y de la naturaleza microscópicamente atacada de la superficie del óxido. Así, en la interfase polímero-óxido de aluminio, el polímero es menos cristalino debido a un desordenamiento del mismo. Se cree que esta condición relajada causa una interacción ion-dipolo o la existencia de fuerzas similares de magnitud análoga que se aproximan a los enlaces químicos en energía.

10 Cualquiera que sea la teoría, la invención proporciona un elemento de aluminio revestido de polímero excelente que comprende un material orgánico polímero formador de película unido a la superficie del elemento de aluminio por mediación de una capa de óxido de aluminio activa frente a los polímeros integral con dicha superficie, caracterizándose adicionalmente la capa de óxido activa frente a los polímeros por ser conductora de la electricidad.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1a.- Un método para unir un material orgánico polímero formador de película a un miembro de aluminio que comprende, proporcionar un elemento de aluminio con una superficie a revestir, someter electrolíticamente dicho elemento a tratamiento anódico en un electrolito de anodización acuoso mantenido a una temperatura predeter-
10 minada para proporcionar iones oxígeno en dicha superficie a fin de formar una capa de óxido de espesor definido sobre la misma, continuar dicho tratamiento anódico a una densidad de corriente predeterminada para formar dicha capa de óxido durante un período de tiempo al menos
15 suficiente para alcanzar un espesor de película prácticamente limitante de dicha capa determinado por dicha densidad de corriente a dicha temperatura predeterminada, siendo la magnitud de dicho espesor de película limitante aproximadamente igual a la proporción entre dicha densi-
20 dad de corriente predeterminada y la densidad de corriente mínima a la que se forma la capa de óxido y alcanza un espesor de película limitante correspondiente a dicha temperatura predeterminada, obteniéndose dicho espesor de película limitante para dicha densidad de corriente prede-
25 terminada cuando se alcanza sustancialmente un equilibrio

entre la velocidad de formación y la velocidad de diso-
lución de dicha capa de óxido, lo cual da como resulta-
do la formación de un óxido activo frente a los polímeros
en la superficie de aquél, y aplicar después un material
5 orgánico polímero formador de película a dicha superfi-
cie tratada.

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el
que dicha densidad de corriente a dicha temperatura pre-
determinada está comprendida entre un valor mínimo requere-
10 rido para formar dicha capa de óxido y una densidad de co-
rriente mayor correspondiente a la formación de dicha ca-
pa de óxido que tiene un espesor limitante que puede lle-
gar a ser hasta de 6,4 micras aproximadamente.

3ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el
15 que dicha densidad de corriente mayor corresponde a la for-
mación de dicha capa de óxido limitante que puede llegar
a ser hasta de 2,5 micras.

4ª.- El método de las reivindicaciones 1ª a 3ª,
en el que la densidad de corriente predeterminada a dicha
20 temperatura predeterminada está comprendida entre dicha
densidad de corriente mínima para la cual se forma una ca-
pa de óxido y una densidad de corriente alta que puede lle-
gar a ser hasta 37 veces la densidad de corriente mínima.

5ª.- El método de las reivindicaciones 1ª a 4ª,
25 en el que dicho elemento de aluminio tiene inicialmente una



capa anodizada en su superficie, capa que se modifica por disolución al menos parcial durante dicho tratamiento para producir un óxido activo frente a los polímeros en la superficie de aquél.

5 6ª.- El método de la reivindicación 5ª, en el que el electrolito de anodización acuoso se selecciona del grupo constituido por soluciones de ácido fosfórico, ácido crómico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, y mezclas de uno o más de estos ácidos; y carbonatos de metales al-

10 calinos.

 7ª.- El método de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el material orgánico polímero formador de película se selecciona del grupo constituido por resinas acrílicas, resinas epoxídicas, resinas de silicona, re-

15 sinas de hidrocarburos sustituidos con halógenos, resinas de policarbonato, resinas de poliimida, y resinas de poliuretano.

 8ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que se somete dicho elemento de aluminio a un electrolito de anodización acuoso que contiene de 5% a 30% en volumen de ácido fosfórico en el intervalo de 18,3°C a

20 79,4°C para proporcionar iones oxígeno en la superficie de dicho elemento a fin de formar sobre ella una capa de óxido de espesor definido.

25 9ª.- El método de la reivindicación 8ª, en el



que la densidad de corriente predeterminada a dicha temperatura predeterminada está comprendida entre dicha densidad de corriente mínima a la que se forma una capa de óxido y una densidad de corriente mayor que puede llegar a ser hasta aproximadamente 37 veces dicha densidad de corriente mínima.

10^a.— El método de la reivindicación 9^a, en el que dicha densidad de corriente predeterminada a dicha temperatura predeterminada puede llegar a ser hasta aproximadamente 7 veces dicha densidad de corriente mínima.

11^a.— El método de la reivindicación 1^a, en el que el método se lleva a cabo de forma continua mojando continuamente dicho elemento con una solución de electrolito capaz de eliminar dicho óxido de aluminio, sometiendo continuamente dicho elemento, mientras está en contacto con dicho electrolito, a una densidad de corriente eléctrica en su superficie suficiente para eliminar dicho óxido, y continuando el tratamiento de dicho elemento a una densidad de corriente predeterminada para formar sobre él una capa nueva de óxido de espesor definido durante un tiempo al menos suficiente para alcanzar sustancialmente el espesor de película límite de dicha capa determinado por dicha densidad de corriente a dicha temperatura predeterminada.

12^a.— El método de la reivindicación 11^a, en el



que dicha densidad de corriente a dicha temperatura prede-
terminada está comprendida entre un valor mínimo requeri-
do para la formación de dicha capa de óxido y una densi-
dad de corriente mayor correspondiente a la formación de
5 dicha capa de óxido que tiene un espesor limitante que pue-
de llegar a ser hasta de 6,4 micras aproximadamente.

13ª.- El método de la reivindicación 12ª, en el
que dicha densidad de corriente mayor correspondiente a la
formación de dicha capa de óxido de espesor limitante pue-
de llegar a ser hasta de 2,5 micras aproximadamente.

14ª.- El método de la reivindicación 12ª, en el
que la densidad de corriente predeterminada a dicha tempe-
ratura predeterminada está comprendida entre dicha densi-
dad de corriente mínima para la cual se forma una capa de
15 óxido y una densidad de corriente alta que puede llegar a
ser hasta 37 veces la densidad de corriente mínima.

15ª.- El método de las reivindicaciones 11ª a
14ª, en el que el electrolito de anodización acuoso se se-
lecciona del grupo constituido por ácido fosfórico, ácido
crónico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, y mezclas de uno
20 o más de estos ácidos; y carbonatos de metales alcalinos.

16ª.- El método de la reivindicación 15ª en el
que el electrolito es ácido fosfórico que constituye del
5 al 30 por ciento en volumen de la solución, y en el que
25 la solución se mantiene a una temperatura de 18,3°C a



79,4°C.

17ª.- El método de la reivindicación 15ª, en el que el electrolito es una solución que contiene de 5 a 30 por ciento en volumen de ácido sulfúrico, y en el que la temperatura está comprendida entre aproximadamente 18°C y 79,4°C.

18ª.- El método de las reivindicaciones 11ª a 17ª, en el que el material orgánico polímero formador de película se selecciona del grupo constituido por resinas acrílicas, resinas epoxídicas, resinas de silicona, resinas de hidrocarburos sustituidos con halógenos, resinas de policarbonato, resinas de poliimida, y resinas de poliuretano.

19ª.- Un aparato para el tratamiento superficial electroquímico continuo de un elemento de aluminio metálico, que comprende medios para transportar continuamente el elemento de metal hasta y a través de una zona de tratamiento, medios de circuito hidráulico que incluyen un cabezal de mojado adyacente y dirigido generalmente hacia el metal a medida que pasa éste a través de dicha zona, incluyendo adicionalmente dichos medios de circuito medios para suministrar continuamente electrolito a dicho cabezal a fin de descargar el mismo sobre el elemento metálico que pasa, y medios de suministro eléctrico que incluyen medios para efectuar anódicamente una cone-



xi3n el3ctrica con dicho elemento de metal y una conexi3n
el3ctrica con el electrolito contenido en dicho circuito
hidr3ulico, con lo cual en presencia de una corriente de
electrolito que fluye continuamente desde dicho cabezal
5 hasta el metal se puede cerrar un circuito electroqu3mi-
co por la v3a de dicha corriente.

20^a.- El aparato de la reivindicaci3n 19^a, en
el que el cabezal de mojado es un cabezal de pulveriza-
ci3n.

10 21^a.- El aparato de la reivindicaci3n 19^a, en
el que los medios de transporte del metal incluyen al mo-
nos un rodillo que tiene una superficie expuesta al menos
en parte al electrolito l3quido derramado despu3s de la
descarga de dicho cabezal sobre la pieza de metal.

15 22^a.- El aparato de la reivindicaci3n 19^a, en
el que se provee un plato colector para recoger el elec-
trolito y en el que los medios de transporte comprenden
rodillos para soportar la pieza de metal m3vil sumergida
parcialmente en el electrolito recogido en dicho plato.

20 23^a.- El aparato de la reivindicaci3n 22^a, en
el que dicho plato colector tiene un tubo de desag3e,
que incluye medios para limitar el flujo de desag3e a
fin de mantener el nivel en el colector.

25 24^a.- El aparato de la reivindicaci3n 23^a, que
incluye medios para la recirculaci3n del electrolito des-



de el plato colector a dicho cabezal de mojado.

25ª.- El aparato de la reivindicación 24ª, en el que dichos medios de recirculación incluyen un depósito para dichos electrolito.

5

26ª.- Un método para unir un material orgánico polímero formador de película a un miembro de aluminio y un aparato para tratamiento de éste.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de setenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAR. 1976

P.A.

Fernando de Eltaburu
Por Poder

17-3-76
VGD:

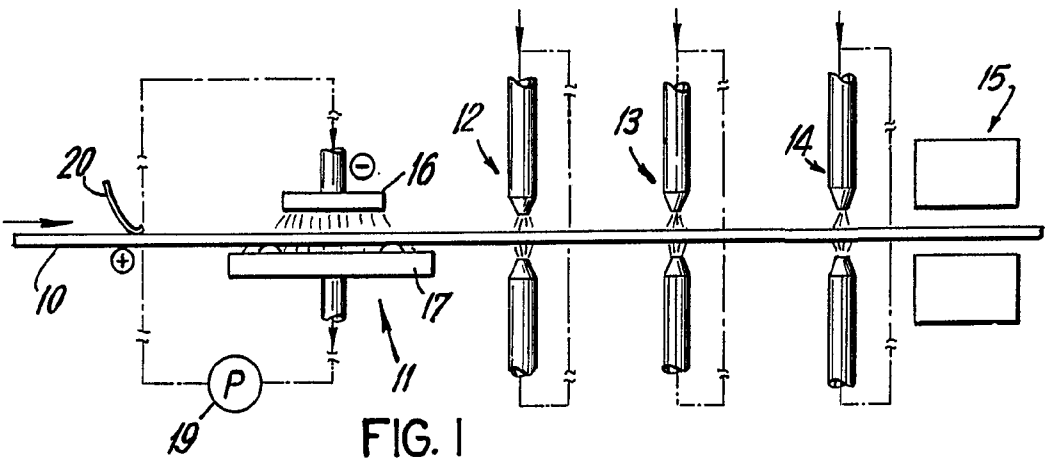


FIG. 1

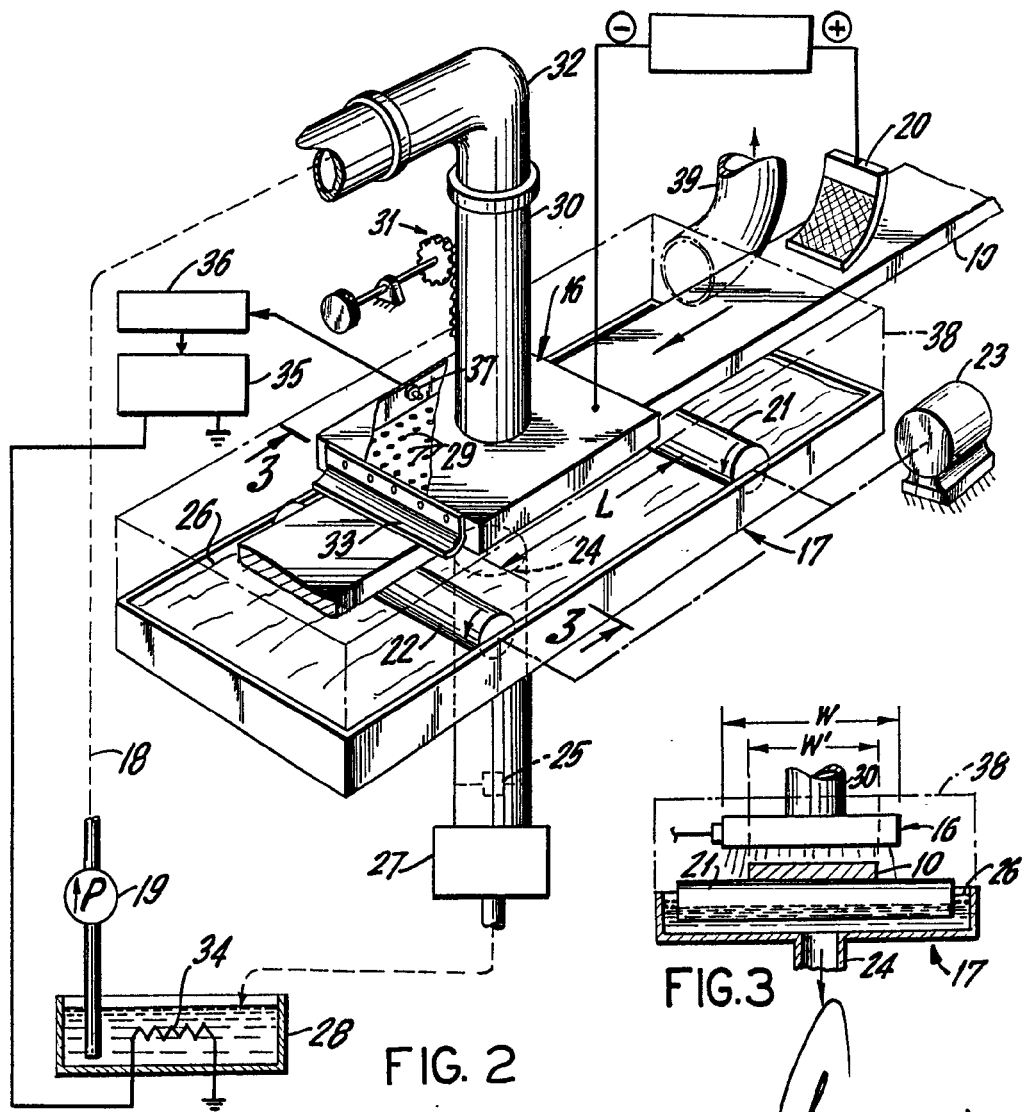


FIG. 2

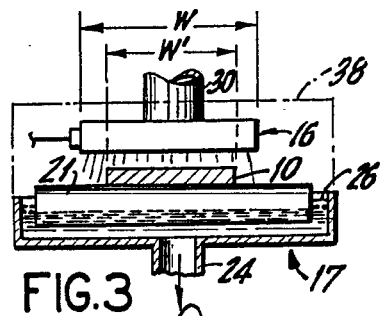


FIG. 3

Fernando de Elizaburu
Por Poder

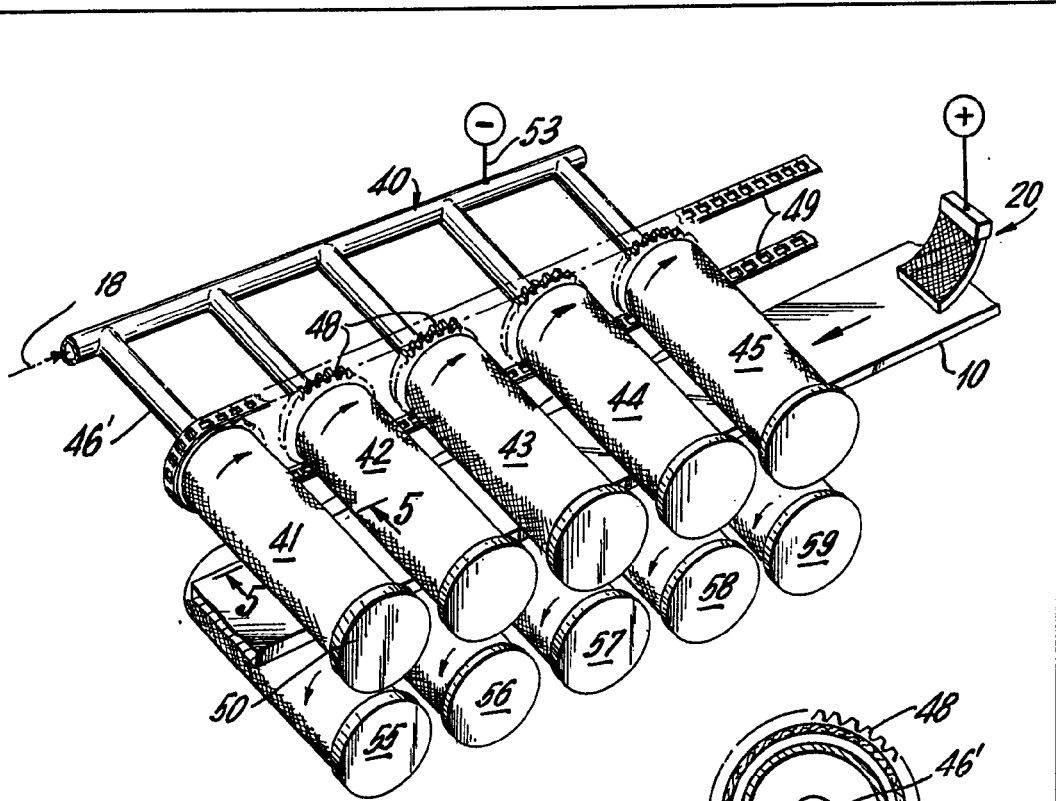


FIG. 4

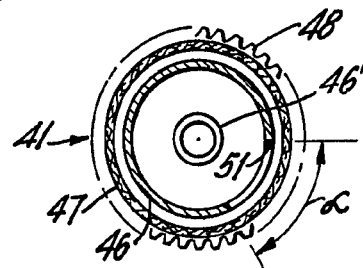


FIG. 5

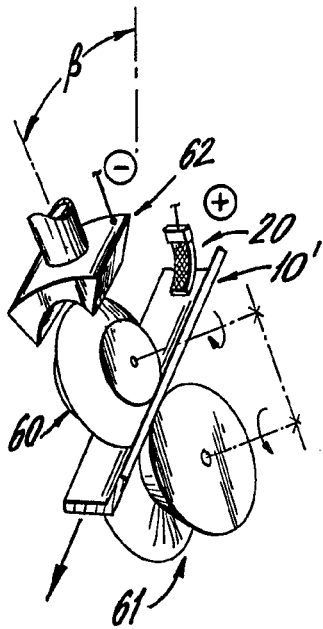


FIG. 7

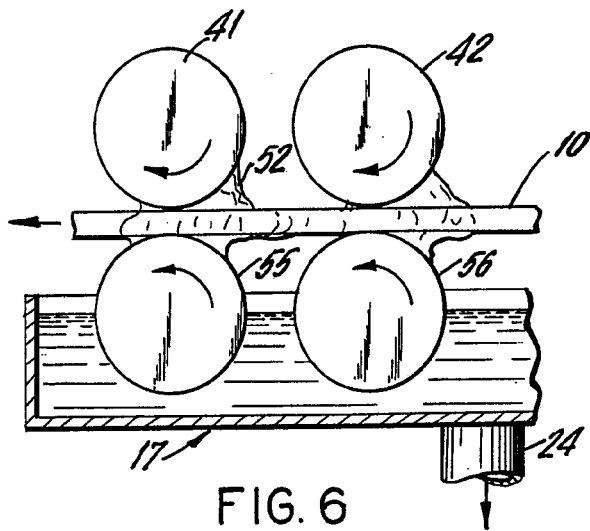


FIG. 6

FORNOST & MESSERS
MILWAUKEE

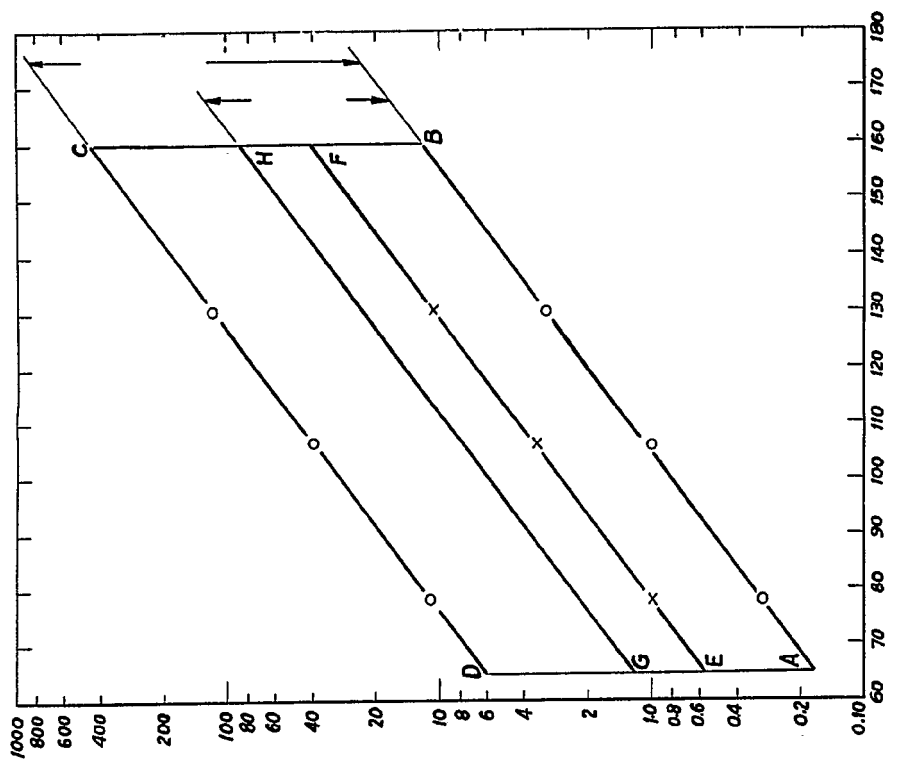


FIG. 9

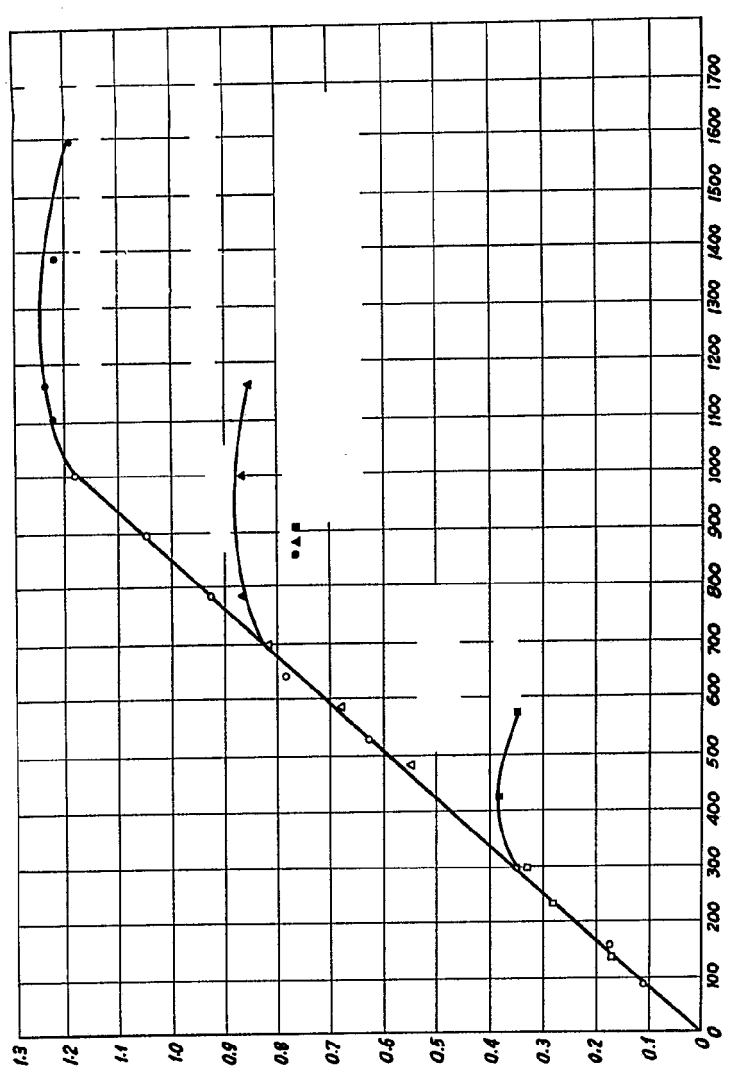
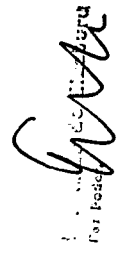


FIG. 8

For Test


llw

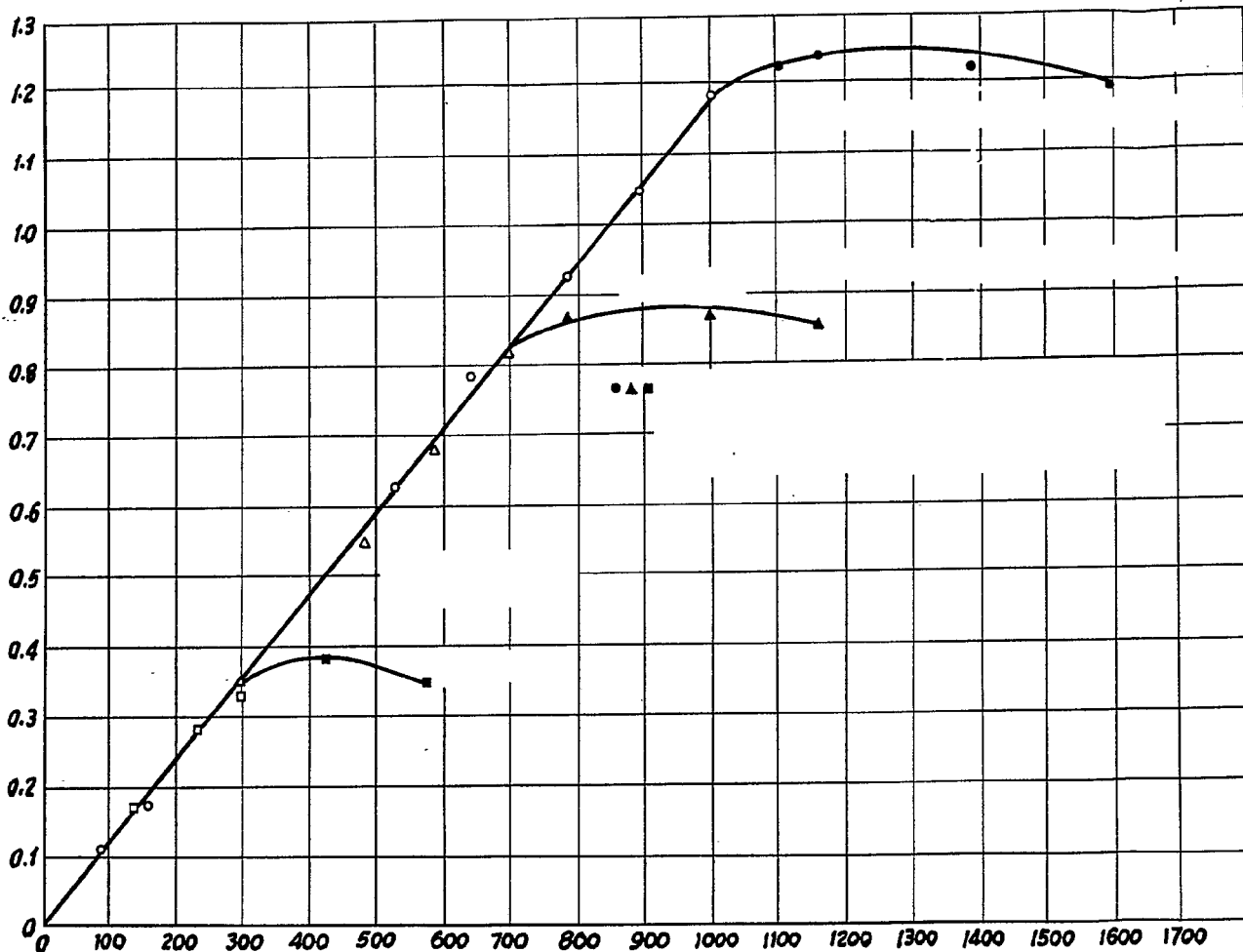


FIG. 8

View

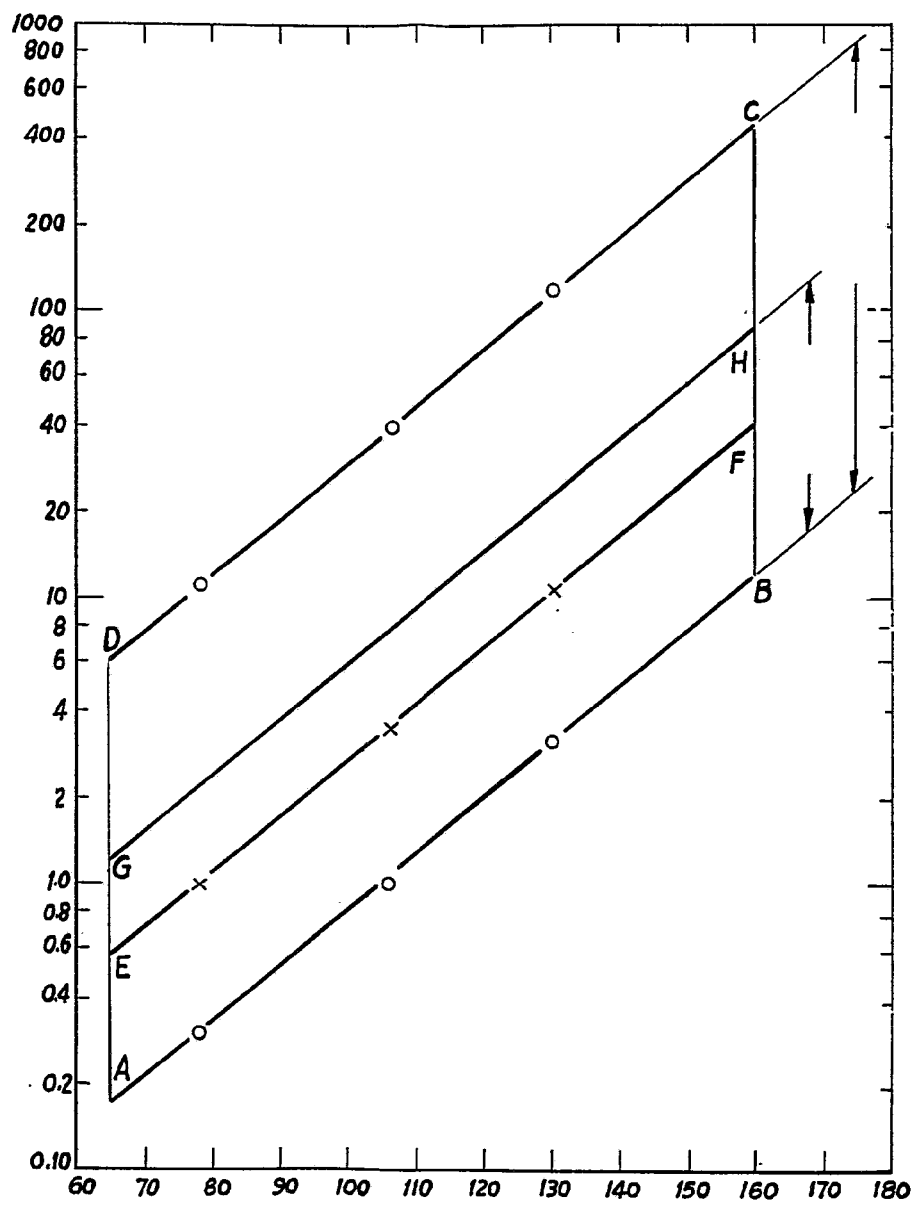
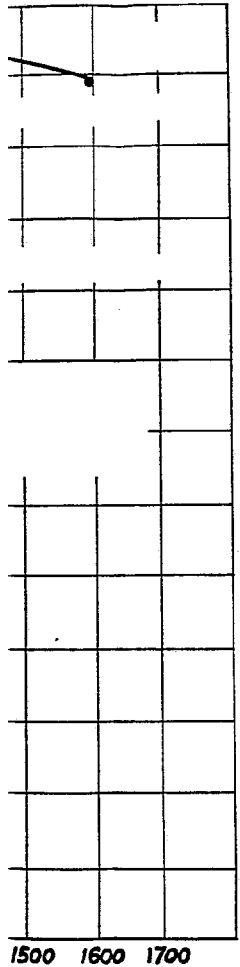



FIG. 9

For Podes 

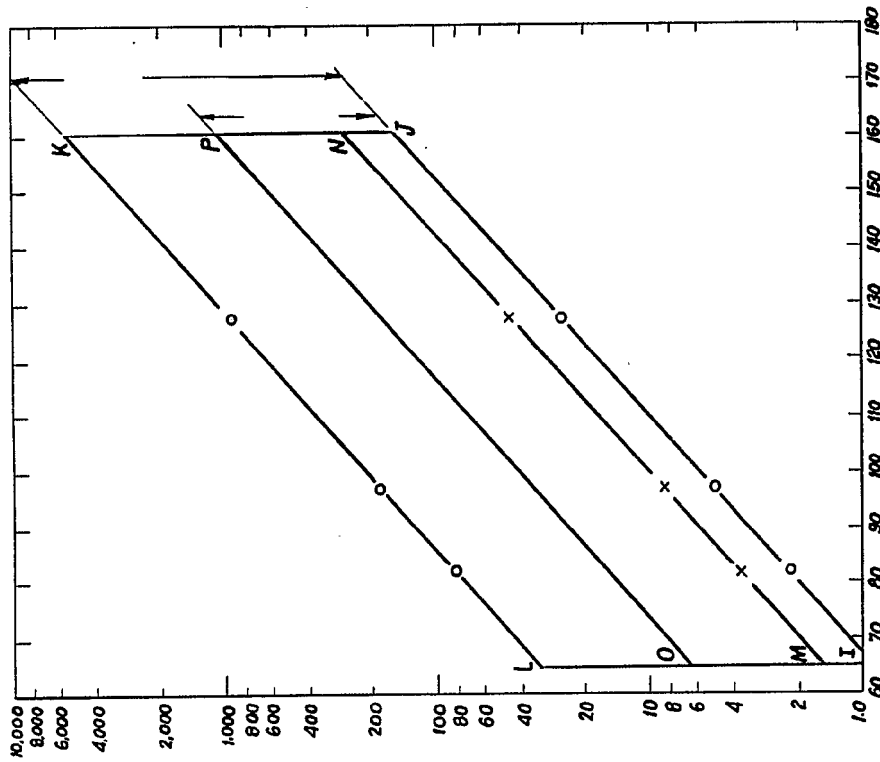


FIG. 10

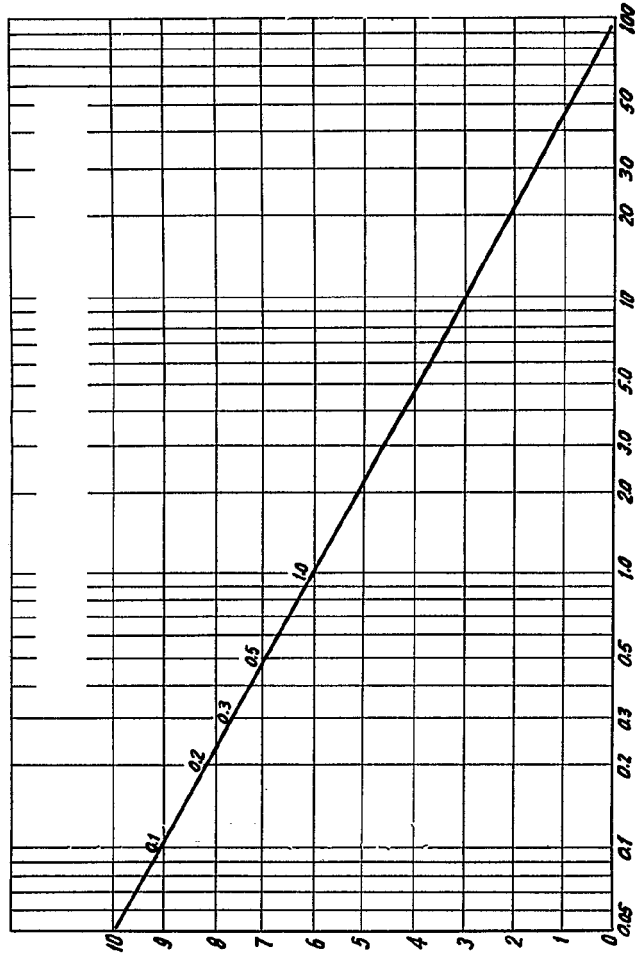
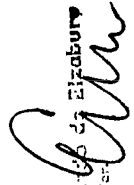


FIG. 11


 Sigurd B. Liday
 Elizabury
 Connecticut

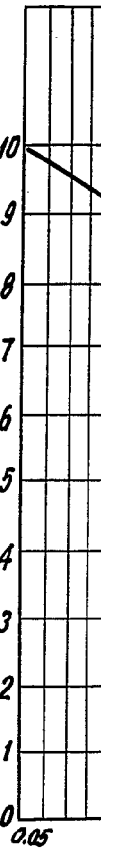
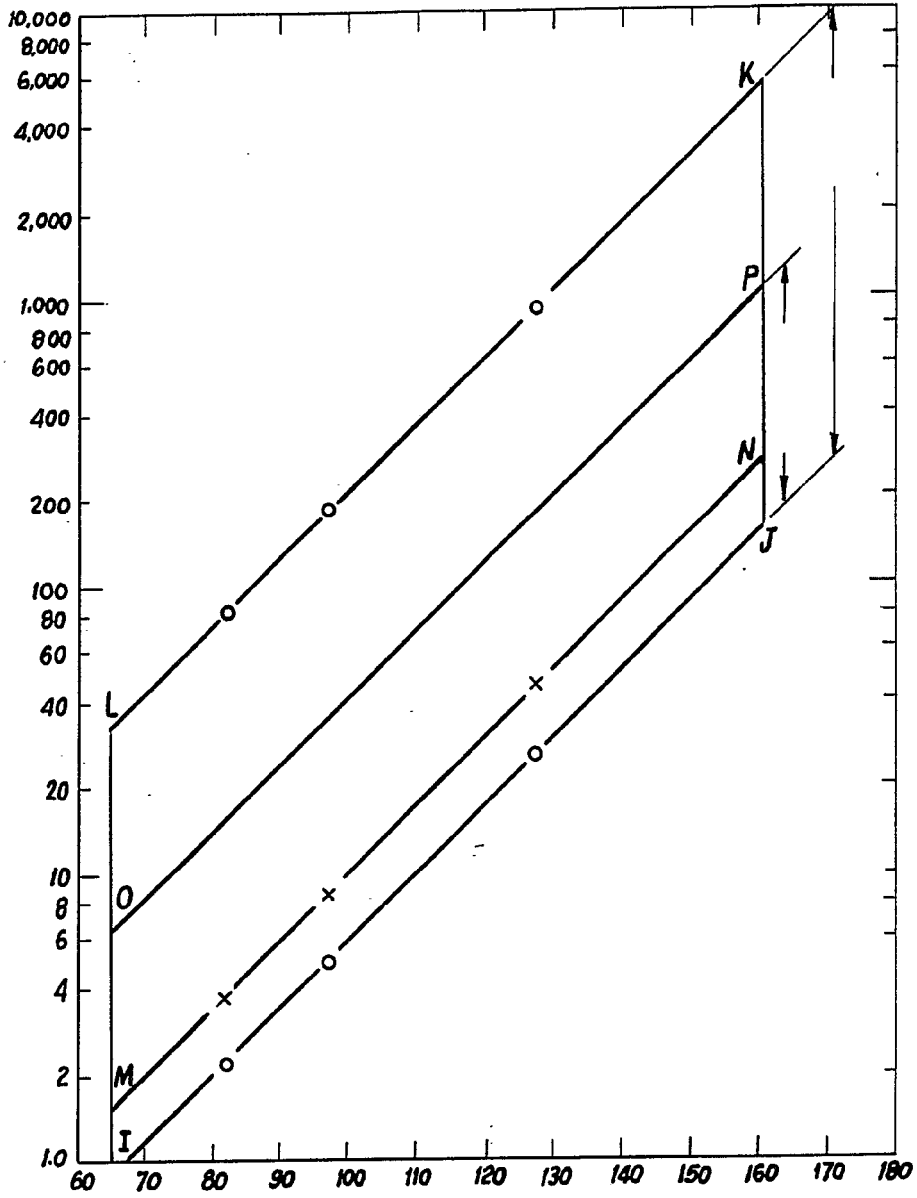


FIG. 10

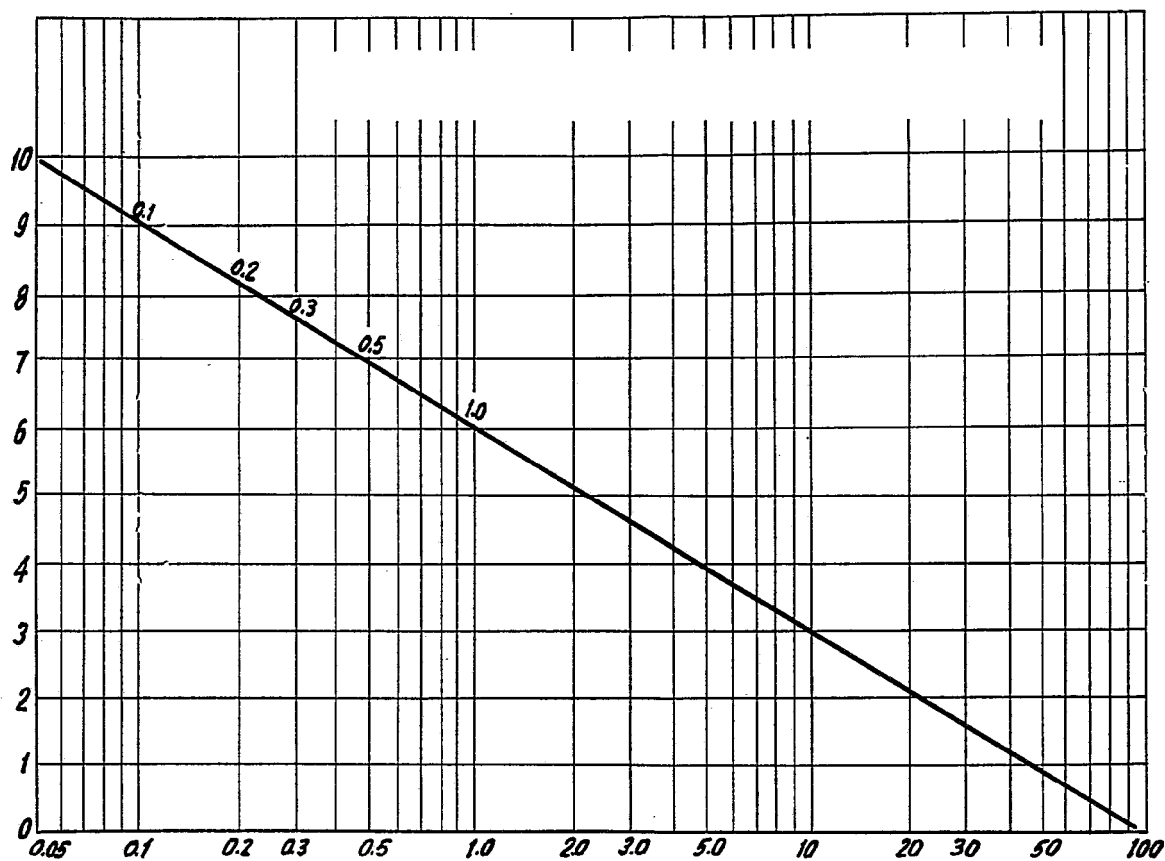


FIG. 11

Fernando de Elizaburu
Per Fodor