

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 21	NUMERO 436.285	10 A 1
	12	FECHA DE PRESENTACION 3-4-75	

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 515.129	32 FECHA 16-10-74	33 PAIS Estados Unidos
---	----------------------	---------------------------

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

37 TITULO DE LA INVENCION  
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE ELECTROCHAPADO DE ARTICULOS DE ALEACIONES DE ALUMINIO.

38 SOLICITANTE (ES)  
CXY METAL INDUSTRIES CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
21441 Hoover Road. WARREN, Michigan 48089 Estados Unidos

39 INVENTOR (ES)  
ROBERT A. TREMMEL; WALTER J. WIECZERNIAK; RICHARD J. CLAUSS todos de nacionalidad estadounidense; los cuales han cedido sus derechos a la compañía solicitante.

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

Un método y una composición para baño de acondicionamiento de la superficie de un artículo en aleación de aluminio para aumentar considerablemente la adhesión a la superficie acondicionada de una capa superficial electrodepositada, posteriormente aplicada. Más específicamente, la superficie del artículo es anodizada en una solución de tres componentes, a saber: ácido fosfórico, ácido sulfúrico y un ácido orgánico seleccionado entre el grupo formado por ácido acético, ácido hidroxiaacético y ácido aminoacético. La operación de anodización típicamente va seguida de un depósito fijador de níquel y este depósito puede ser posteriormente electrochapado en condiciones de operación convencionales.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Recientemente se ha propuesto que los parachoques y otros componentes externos del automóvil sean fabricados en aleaciones de aluminio, especialmente aleaciones de la serie "7000". Generalmente estas aleaciones dan el siguiente análisis típico:

	<u>Aleación 7046</u>	<u>Aleación 7016</u>
Si	0,4 máx.	0,3 máx.
Fe	0,35 máx.	0,1 máx.
Cu	0,1 (0,25 máx.)	1,0
Mn	0,3	0,3 máx.
Mg	1,3	1,1
Cd	0,12	-
Zn	6,6-7,6	4,0-5,0
Zr	0,12	-
Ti	0,03	0,03 máx.
Al	el resto	el resto

1           Estos componentes de la aleación de aluminio deben  
ser acabados por electrodeposición con níquel-cromo o un de-  
pósito brillante similar. Pero las técnicas de electrodeposi-  
ción convencionales no forman capas electrodepositadas comple-  
5           tamente adherentes sobre estas aleaciones.

Ahora se ha descubierto que pueden formarse capas  
electrodepositadas adherentes sobre estas aleaciones, anodi-  
zando inicialmente la superficie de aluminio en un baño ano-  
dizante que contiene una mezcla de ácido fosfórico, ácido sul-  
10           fúrico y un ácido orgánico.

En todo lo que sigue, todos los porcentajes dados es-  
tán expresados como porcentaje el volumen.

Más específicamente, la superficie de la aleación de  
aluminio que ha de ser electrochapada se limpia primero, se  
15           ataca con un ácido y después se enjuaga. A continuación, la  
superficie del artículo es anodizada en un baño de tres com-  
ponentes que contiene alrededor de 5 a 12 % de  $H_3PO_4$  más alre-  
dedor de 0,4 a 2,0 % de  $H_2SO_4$  más alrededor de 1 a 7 % de un  
ácido monocarboxílico alifático o de un derivado hidroxilado  
20           o amínico de este ácido, con una solubilidad de 10 g/l como  
mínimo en la mezcla de ácidos inorgánicos. Para ser más pre-  
cisos, el baño de tres componentes contiene, como ingredien-  
te preferido, y además del ácido fosfórico y del ácido sulfú-  
rico, alrededor de 1 a 7 % de un ácido orgánico seleccionado  
25           entre el grupo formado por ácido acético, ácido hidroxiacéti-  
co y ácido aminoacético.

Debe insistirse en que el tratamiento anodizante pro-  
puesto por esta invención es un tratamiento preliminar o acondi-  
30           cionamiento destinado fundamentalmente a su utilización como  
aparejo para una capa o recubrimiento final electrodeposita-

1 do, posteriormente aplicado.

5 Por lo tanto, este tratamiento difiere sustancialmente de los tratamientos de anodización anteriormente propuestos que están destinados a formar revestimientos anódicos coloreados integrales sobre la superficie del aluminio o sus aleaciones. Por ejemplo, en la patente británica número 1.022.423, se forma una "capa dura" final anodizando el aluminio o sus aleaciones en un baño que contiene un ácido mineral, un ácido orgánico y sales de ácidos orgánicos. Análogamente, se han propuesto mezclas de ácido sulfúrico o de ácido fosfórico con ciertos ácidos orgánicos para formar un revestimiento anódico duro y denso como tratamiento superficial final en la patente estadounidense nº 3.524.799. En cada uno de estos casos, los baños se utilizan a concentraciones totalmente distintas de las de esta invención y para fines completamente diferentes. Asimismo, se ha propuesto en la patente estadounidense nº 3.349.014 la utilización de una mezcla de ácido fosfórico, ácido acético y ácido sulfúrico para impregnar un tampón poroso que después se incorpora a un circuito anodizante y se frota sobre una superficie previamente dañada de una pieza de aleación de aluminio. De nuevo aquí el objetivo es formar un revestimiento anodizado final y los ingredientes se utilizan en proporciones y cantidades totalmente fuera de los límites de esta invención.

25 En las condiciones de anodización de esta invención, el tratamiento se realiza típicamente a una temperatura comprendida entre unos 100 y 110°F (38 y 43°C), a un voltaje de 25 a 30 voltios y a una densidad de corriente de unos 15 a unos 20 amperios por pie<sup>2</sup> (1,61 a 2,15 A/dm<sup>2</sup>), durante un periodo de tiempo de unos 5 a unos 10 minutos.

30

1 Después del tratamiento superficial de esta inven-  
ción, la superficie es posteriormente chapada con níquel y  
cromo o con cualquier otro tratamiento superficial que se  
desea. Típicamente, la superficie puede ser chapada con una  
5 capa de 1 mil (0,025 mm) de níquel semi-brillante, 0,5 mils  
(0,0127 mm) de níquel brillante o 0,01 mils (0,00025 mm) de  
cromo. El depósito resultante es uniformemente brillante y  
liso y la adhesión del electrodepósito final a la superficie  
es excelente.

10 OBJETIVOS DE ESTA INVENCION

Por lo tanto, un objeto importante de esta invención  
es proporcionar un método mejorado para el electrochapado de  
artículos fabricados con aleaciones de aluminio y donde la su-  
perficie del artículo es anodizada antes de la electrodeposi-  
15 ción en un baño que contiene una mezcla de ácido fosfórico,  
ácido sulfúrico y un ácido monocarboxílico alifático o deri-  
vados hidroxilados o amínicos de este ácido.

Otro objeto importante de esta invención es propor-  
cionar una composición para baño con objeto de someter una  
superficie de aluminio a un tratamiento previo a la electro-  
20 deposición, conteniendo el baño alrededor de 5 a 12 % de áci-  
do fosfórico, alrededor de 0,4 a 2 % de ácido sulfúrico y  
alrededor de 1 a 7 % de un ácido orgánico seleccionado entre  
el grupo formado por ácidos monocarboxílicos alifáticos, de-  
25 rivados hidroxilados y derivados amínicos de estos ácidos  
con una solubilidad de 10 g/l como mínimo en la mezcla de  
ácido fosfórico y sulfúrico.

Otro objeto importante de esta invención es propor-  
cionar un método de electrochapado de artículos de aleacio-  
30 nes de aluminio, por anodización del artículo en un baño acu-

1 so de tres componentes que contiene ácido fosfórico, ácido  
sulfúrico y un ácido orgánico seleccionado entre el grupo  
formado esencialmente por ácido acético, ácido hidroxiacéti-  
co y ácido aminoacético y después electrochapar el artículo  
5 anodizado.

Todavía otro objeto de esta invención es proporci-  
onar un método de electrochapado de un artículo de una alea-  
ción de aluminio, por anodización del artículo antes de la  
electrodeposición, colocando el artículo como ánodo en un  
10 baño acuoso constituido aproximadamente por 5 a 12 % de áci-  
do fosfórico, 0,4 a 2 % de ácido sulfúrico y 1 a 7 % de un  
ácido orgánico seleccionado entre el grupo formado por ácido  
acético, ácido hidroxiacétrico y ácido aminoacético y anodizar  
do el artículo a una temperatura de unos 100 a unos 110°F  
15 (unos 38 a 43°C), a un voltaje de unos 25 a 30 voltios, a una  
densidad de corriente de unos 15 a 20 amperios/pie<sup>2</sup> (1,61 a  
2,15 A/dm<sup>2</sup>), durante un periodo de tiempo de 5 a 10 minutos  
aproximadamente.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Como ya se ha explicado, esta invención propone un  
tratamiento específico de anodización de aleaciones de alu-  
minio como tratamiento previo a una operación de deposición  
subsiguiente. Se ha encontrado que este anodizado inicial  
aumenta considerablemente la adherencia del electrodepósito  
25 posteriormente aplicado a la superficie subyacente de alea-  
ción de aluminio.

Específicamente, la solución anodizante está consti-  
tuida por tres componentes, a saber: ácido fosfórico, (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)  
30 a una concentración de 5 a 12 % aproximadamente y a una con-  
centración preferida del orden del 7 %. El segundo ingredien

1 te es ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a una concentración comprendi-  
da aproximadamente entre 0,4 % y 2 % y a una concentración  
preferida del orden del 1 %. El tercer ingrediente es un áci-  
do monocarboxílico alifático saturado o un derivado hidroxila-  
do o amínico del mismo, teniendo uno cualquiera de estos ter-  
5 ceros ingredientes necesariamente una solubilidad de 10 g/l  
como mínimo en la solución ácida. Los ácidos monocarboxíli-  
cos alifáticos saturados específicos preferidos y sus deriva-  
dos son el ácido acético ( $CH_3COOH$ ), el ácido hidroxiacético  
10 ( $OHCH_2COOH$ ) y la glicina o ácido aminoacético ( $NH_2CH_2COOH$ ).  
El ácido monocarboxílico alifático saturado o su derivado se  
encuentra presente en una proporción que oscila aproximada-  
mente entre 1 % y 7 % de la solución, conteniendo la composi-  
ción preferida alrededor del 3,5 %.

15 La anodización se realiza en unas condiciones de ope-  
ración que generalmente comprenden una temperatura de unos  
100 a unos 110°F (38 a 43°C) y preferiblemente a 105°F  
(40,5°C); a un voltaje de unos 25 a 30 voltios; a una densi-  
dad de corriente de unos 15 a unos 20 amperios/pie<sup>2</sup> (1,61 a  
20 2,15 A/dm<sup>2</sup>) y durante un periodo de tiempo de unos 5 a unos  
10 minutos, preferiblemente durante un periodo de unos 7 a  
8 minutos.

25 Naturalmente, la superficie debe ser limpiada inicial-  
mente, lo que puede hacerse por inmersión o mediante pulveri-  
zación forzada con una solución alcalina o por cualquier  
otro método de limpieza preferido. Después de limpia, la su-  
perficie se enjuaga y preferiblemente se ataca con un ácido.  
Este ataque se realiza a la temperatura ambiente durante un  
periodo de tiempo suficiente, del orden de 1,5 a 2 minutos y  
30 la solución de ataque preferiblemente contiene un 50 % en vo-

1 lumen de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y 50 g/l de bifluoruro amónico  
co ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ).

5 El artículo que ha de ser anodizado, después de lim-  
piado y atacado, se sumerge en la solución anodizante y se ha-  
ce pasar una corriente continua entre el artículo de aluminio  
como ánodo y un cátodo sumergido en la solución. La anodiza-  
ción se realiza en las condiciones antes indicadas.

10 A continuación el panel es enjuagado y después chapa-  
do. El chapado puede realizarse por diferentes métodos. Por  
ejemplo, puede formarse una capa fijadora de níquel a par-  
tir de un baño de níquel Watts bajo en cloruros y posterior-  
mente puede aplicarse un chapado con níquel semi-brillante,  
níquel brillante y cromo. Alternativamente, el artículo ano-  
dizado puede ser chapado directamente con níquel utilizando  
15 una solución de níquel Watts, preferiblemente conteniendo  
cumarina, para producir un depósito semi-brillante, seguido  
de un depósito de níquel brillante. Un cromado posterior so-  
bre el depósito de níquel brillante da lugar a una capa elec-  
trodepositada compuesta, integral y adhesiva.

20 En los siguientes ejemplos se dan condiciones espe-  
cíficas de operación y se ilustra la puesta en práctica de  
la invención, pero estos ejemplos no deben ser considerados  
limitativos del alcance de la invención.

#### EJEMPLO 1

25 Un panel de 4" x 6" (10,2 x 15,2 cm) de aleación de  
aluminio 7046 se moja y limpia con un limpiador alcalino du-  
rante media hora. A continuación, el panel se ataca durante  
2 minutos en una solución ácida que contiene 50 % en volumen  
de ácido nítrico y 50 g/l de bifluoruro amónico.

30 Después se prepara el panel para la electrodeposi-

1 ción colocándolo, como ánodo, en una solución anodizante  
acuosa con la siguiente composición volumétrica:

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7 %
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 %
5	Acido acético	3 %

Después el panel es anodizado en la solución durante 6 minutos a una temperatura de 105°F (40,5°C). La anodización se realiza a un potencial constante de 25 voltios.

10 A continuación el panel es enjuagado y chapado en un baño para capa fijadora de níquel Watts bajo en cloruro, que contiene 2 onzas por galón (15,0 g/l) de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Esta operación se realiza a un pH de 4,5 y a una temperatura de 105°F (40,5°C) durante 5 minutos. Después de depositar la capa fijadora de níquel, el panel es chapado con 1 mil (0,025 mm) de níquel semi-brillante, 0,5 mils (0,0127 mm) de níquel brillante y 0,01mils(0,00025mm)de cromo. El depósito resultante es uniformemente brillante y liso y la adhesión del electrodepósito total al panel es excelente.

EJEMPLO 2

20 Un panel de aleación de aluminio 7046 de 6" x 4" (15,2 x 10,2 cm) se limpia, enjuaga y ataca en la forma descrita en el Ejemplo 1.

Después el panel es anodizado en una solución con la siguiente composición:

25	Acido fosfórico	97,4 g/l
	Acido hidroxiaacético	33,6 g/l
	Acido sulfúrico	19,3 g/l

30 Durante la anodización, el panel se sumerge en el baño durante 10 minutos a 105°F (40,5°C). El baño opera a 25 voltios y a una densidad de corriente de 15 a 20 amperios/pie<sup>2</sup>

1 (1,61 a 2,15 A/dm<sup>2</sup>).

5 Después de la anodización, la pieza se enjuaga con agua y se chapa directamente con níquel. Se realiza un chapado inicial a partir de una solución de níquel Watts que  
10 contiene cumarina para producir un depósito semi-brillante que constituye el 70 % del depósito de níquel total deseado. Después del depósito semi-brillante, se forma un depósito de níquel brillante incorporando el 30 % restante del níquel total. Después del níquelado, la pieza es enjuagada con agua y cromada.

Los ensayos de adhesión se realizan por esmerilado del panel y estos ensayos indican que el depósito se adhiere muy bien al metal básico.

### EJEMPLO 3

15 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la solución anodizante acuosa tiene la siguiente composición volumétrica: 7 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 50,0 g/l de ácido aminoacético.

20 Después el panel es anodizado durante 6 minutos a una temperatura de 105°F (40,5°C), a un potencial constante de 25 voltios. A continuación se enjuaga el panel y se introduce en un baño de capa fijadora de níquel Watts bajo en cloruro (2 onzas/galón, 15,0 g/l, de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), durante 5 minutos, a un pH de 4,5 y a una temperatura de 105°F (40,5°C).  
25 Después de la capa fijadora de níquel, el panel se cubre con 1 mil (0,025 mm) de cobre ácido, 0,5 mils (0,0127 mm) de níquel brillante y 0,01 mils (0,00025 mm) de cromo. El depósito resultante es uniformemente brillante y liso y la adhesión del electrodepósito total es excelente.  
30

EJEMPLO 4

1  
5  
5  
Se repiten los ensayos anteriores utilizando condiciones idénticas a las mencionadas, a excepción de que se utiliza un 5 % de ácido fórmico en lugar de la glicina (ácido aminoacético). El depósito resultante es uniformemente brillante y liso y la adhesión global de nuevo es excelente.

10  
Se observará en lo que antecede que esta invención proporciona un procedimiento nuevo y eficaz para el chapado de aleaciones de aluminio, especialmente de aleaciones de aluminio de la serie 7000. Este procedimiento comprende la anodización de la superficie de aluminio que posteriormente es electrochapada, realizándose este tratamiento anodizante con anterioridad a la operación de electrodeposición final.

15  
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20  
25  
1. Mejoras introducidas en un método de electrochapado de artículos de aleaciones de aluminio caracterizadas porque consisten en atacar con ácido la superficie del artículo, anodizar el artículo en un baño acuoso de tres componentes que contienen alrededor de 5 a 12% de ácido fosfórico, de 0,4 a 2% de ácido sulfúrico y de 1 a 7% de un ácido orgánico seleccionado del grupo formado por un ácido monocarboxílico alifático saturado, aminoácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, e hidroxiaácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, siendo el ácido orgánico lo suficientemente soluble en el baño como para proporcionar por lo menos 10 grs/l y electrochapar el artículo anodizado.

30  
2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el ingrediente ácido orgánico está seleccionado

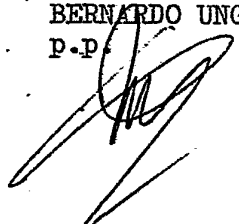
1. entre el grupo formado por ácido acético, ácido hidroxiaético y ácido aminoacético.

5 3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la anodización se realiza a una temperatura comprendida entre unos 100 y 110°F (38 y 43°C) a un voltaje de unos 25 a 30 voltios y a una densidad de corriente de unos 15 a 20 amperios/pie<sup>2</sup> (1,61 a 2,15 A/dm<sup>2</sup>) durante un período de tiempo de 5 a 10 minutos aproximadamente.

10 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE ELECTROCHAPADO DE ARTICULOS DE ALEACIONES DE ALUMINIO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de Abril de 1975  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



20

25

30