

439897

C23E

CONCEDIDA

20 OCT. 1976

- PATENTE DE INVENCION -

que por veinte años para España, se solicita a favor de la firma: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM, AG., de nacionalidad suiza, residente en CHIPPIS (Suiza), por: "PROCEDIMIENTO PARA EL TENIDO CONTINUO, ELECTROLITICO, DE UNA CINTA DE ALUMINIO PREVIAMENTE-ANODIZADA".

-Memoria Descriptiva-

La invención se refiere a un procedimiento para oxidación anódica y subsiguiente teñido de la capa de óxido formada en una cinta de aluminio (cinta u hoja) por medio de corriente alterna en un proceso de paso continuo.

5 Son conocidos procedimientos según los cuales se oxida un objeto de aluminio y se tiñe la capa de óxido formada por medio de tratamiento electrolítico en una solución de sal metálica acuosa y ácida.

10 Si una cinta de aluminio se anodiza pasando por un electrolito, los dos lados se cubren completamente de una capa

de óxido. Como el óxido de aluminio actúa como aislante eléctrico, es imposible otro contacto mecánico directo con una fuente de corriente para el teñido subsiguiente de la cinta. Sucede es to mismo, si hay que añadir y teñir una cinta de aluminio recubierta por un solo lado de material eléctricamente no conductor
5 (por ejemplo plástico, papel).

Como se sabe, la asimetría necesaria para la reducción de los iones de metal en el paso de la carga se obtiene haciendo que la capa de óxido produzca el efecto de rectificación sobre las fases alternativas positivas y negativas de la corriente alterna. Por ello no es posible conectar directamente entre sí dos objetos de aluminio previamente anodizados, para obtener en el plazo de un tiempo razonable un teñido reproducible me diante la precipitación de metal sobre las superficies de los dos objetos, sinó que debe utilizarse un contraelectrodo de otro material.
10
15

Por ello a la presente invención le incumbe el cometido de crear un procedimiento que permita en un proceso de paso continuo tanto la oxidación anódica de una cinta de aluminio se gún métodos conocidos. Como también el teñido electrolytíco de la capa de óxido formada por medio de corriente alterna, que elimine los mencionados defectos.
20

La tarea se resuelve conforme a la invención pasando la cinta de aluminio, después de dejar la instalación de oxidación anódica, por un electrolito acuoso y a continuación por un electrolito colorante acuoso, que contenga iones metálicos y es tá separado del electrolito de contacto y trasladando la corriente alterna para la precipitación electrolytíca de los iones metálicos a través de un electrodo inerte dispuesto en el electrolito de contacto y a través de otro electrodo inerte dispuesto
25
30

en el electrolito colorante, sin contactación mecánica directa, con paso de carga asimétrico sobre la cinta.

El electrolito de contacto tiene la ventaja de que, en oposición a una contactación mecánica, puede usarse al líquido eléctricamente conductor que permanece en los poros de la capa de óxido de aluminio que precede del proceso de anodización precedente y puede conducir directamente la corriente a los poros.

Con el procedimiento conforme a la invención se consigue que la asimetría en el paso de la carga de la corriente alterna aplicada entre los electrodos inertes, si los procesos electroquímicos son distintos en el electrolito de contacto y en el electrolito colorante. Por ello se elegirán de tal manera los electrolitos, que en el electrolito colorante se precipitará metal, pero nunca sucederá esto en el electrolito de contacto.

Se ha comprobado que la tensión (diferencia de potencial) entre el electrodo inerte, que pueda ser por ejemplo de grafito o de metal platinizado, y la cinta de aluminio que se encuentra en el electrolito colorante debe ser considerablemente superior a la del electrolito de contacto. Este electrolito se elegirá ventajosamente de manera que la tensión existente en el electrolito de contacto sea el 10% de la tensión total existente entre los electrodos inertes. De ésta asimetría de tensiones existentes en el electrolito de contacto y colorantes resulta el excedente de corriente catódica necesario en el electrolito colorante, gracias al cual los iones metálicos del electrolito colorante se reducen y se precipitan como metal en los poros de la capa de óxido de la cinta de aluminio.

Como electrolito de contacto en principio es adecuado todo ácido que en la fase anódica de la corriente alterna permite

otra oxidación y produce además la asimetría deseada. Se emplea ventajosamente como electrolito de contacto ácido sulfúrico diluido con una concentración de 5 a 300 g/l. Preferentemente se empleará una concentración relativamente débil de 10 a 30 g/l porque de éste modo se reduce en lo posible la suciedad del electrolito colorante causada por electrolito arrastrado de todos modos.

Entre el electrolito de contacto y el electrolito colorante la cinta de aluminio puede pasar por un dispositivo de extracción o eventualmente por un dispositivo de enjuague, sobre todo si el teñido se lleva a cabo en un electrolito colorante poco ácido.

El electrolito colorante conocido en sí o bien un electrolito de sal metálica intensamente ácido, que por ejemplo contiene iones de cobre, de zinc, de plata y/o talio, o un electrolito poco ácido, que contiene por ejemplo iones de níquel, cobalto, cadmio y/o hierro. En ambos casos el electrolito colorante puede contener otros aditivos, conocidos en sí, como por ejemplo ácidos inorgánicos y/o orgánicos.

Un electrolito intensamente ácido con 2 a 10 g/l de sulfato de talio se ha mostrado por ejemplo especialmente ventajoso para una coloración de negro rápida e intensa.

La tonalidad de color deseada se obtiene variando los parámetros de tinte, como tensión, clase de iones metálicos, duración del teñido.

El proceso de teñido anodizador y electrolítico funcionan continuamente con la misma velocidad de cinta, ésta se puede graduar mediante una elección adecuada de los parámetros de anodización y coloración de manera que se pueda elegir el tono de color deseado de una amplia escala de color.

Se explica más detalladamente la invención por medio de dibujos. Este presenta esquemáticamente un dispositivo para llevar a cabo el proceso continuo de paso para la oxidación anódica y el teñido electrolítico o la contactación mecánica directa durante el proceso de teñido.

Una cinta 10 de aluminio recubierta por un solo lado de un material eléctricamente no conductor recorre, invertida por un rodillo de apoyo, primeramente una célula de contacto 11 y cuatro células de anodización 12,13,14 y 15 de una instalación de anodización conocida en sí. Una fuente de corriente 16 suministra corriente continua, que pasa a la cinta de aluminio 10 a través de un ánodo insoluble 17 y el ácido sulfúrico diluido, acuoso. En las celdas de anodización 13,14,15 están dispuestos los correspondientes cátodos 18,19,20 de metal, como Pb. Al, que permiten el paso de la corriente a través del electrolito de anodización. La resistencia grande 21 y la resistencia pequeña 22 hacen que la cinta no reciba demasiada corriente en las primeras celdas, donde empieza a desarrollarse la capa de óxido, o cuando está todavía delgada. Las secciones superficiales de la cinta en las celdas de anodización van aumentando igualmente en dirección de la salida.

Después de dejar el baño de anodización de la cinta de aluminio se limpia por ambos lados con agua rociada desde una regadera 23 e inmediatamente después de esto entra en la celda de contacto 24 electrolítica que contiene electrolito de contacto y finalmente en la celda de teñido 25, separada de la celda de contacto, que contiene el electrolito colorante que contiene a su vez sal metálica. Aquí tiene lugar el teñido electrolítico por medio de una corriente alterna sinusoidal de una frecuencia de 50 Hz. Un circuito de corriente alimentado por la fuente de

corriente alterna 26, prescindiendo de cables y electrolitos, -
abarca un electrodo de grafito 27 inmerso en el electrolito de-
contacto, la cinta de aluminio 10 y otro electrodo de grafito -
28 dentro del electrolito colorante. Si la cinta de aluminio no
5 está forrada, sino recubierta por ambos lados de una capa de ó-
xido, se puede disponer de un segundo electrodo de grafito simé-
tricamente en relación con la cinta de aluminio.

La tensión total E_{tot} entre los dos electrodos de gra-
fito 27 y 28 se distribuye en la tensión propiamente dicha de -
10 coloración o teñido y la tensión de precipitación E_P existente
entre el electrodo 28 y la cinta de aluminio y entre la tensión
de contacto E_K existente entre el electrodo 27 y la cinta de a-
luminio; las demás componentes, que forman la E_{tot} , son tan pe-
queñas que pueden menoscupriarse, por consiguiente:

15

$$E_{tot} = E_P + E_K$$

Para el procedimiento conforme a la invención debe ser

$$E_K \ll E_P, \text{ preferentemente } E_K \frac{1}{10} \ll E_{tot}$$

20

según se elijan los parámetros más importantes, la cla-
se de iones metálicos, tensión y tiempo de teñido, la cinta de-
aluminio se colorea hasta obtener una determinada tonalidad de-
color electrónicamente en el baño colorante, mediante reducción
de los iones metálicos en los poros del óxido

Ejemplo 1

25

Una hoja de aluminio forrada por un lado se oxida en una instala-
ción de anodización de cintas, tal como está representada en el
dibujo, hasta obtener un espesor de 6 a 8 μ m. La velocidad de -
la cinta es de 0,5 m/min. Después de lavarse con agua, la cinta -
recorre primeramente una celda de contacto, que contiene un elec-
trolito acuoso con 20 g/l H_2SO_4 y está provista de un electrodo-
30 de grafito, a continuación una celda de coloración, que contiene

un electrolito acuoso con 20 g/l $CuSO_4$ y 7 g/l H_2SO_4 , y que está provista igualmente de un contraelectrodo, que es asimismo de grafito. Después de aplicar una tensión de 11 voltios entre el electrodo de grafito la cinta se colorea en el electrolito - colorante de la siguiente manera:

5

3 min:	rosa claro
6 min:	rojo cobre
8 min:	rojo oscuro

Los diferentes tiempos de coloración se obtienen graduándose la posición de los rodillos de salida ajustable lateralmente 29 en el baño de colorante según los tiempos de permanencia deseados para la cinta de aluminio en el electrolito.

Para conseguir una distribución homogénea de densidad de corriente, hay que adaptar el electrodo de grafito en el baño colorante horizontalmente a la correspondiente longitud de la cinta de aluminio inmersa, cambiándose o completándose ésta convenientemente.

15

Ejemplo 2

Una hoja de aluminio forrada por un solo lado se colorea según los datos del ejemplo 1, conteniendo el electrolito colorante acuoso, no sulfato de cobre, sino 25 g/l de $SnSO_4$ y 7 g/l H_2SO_4 . Entre los electrodos de grafito se aplica una tensión de 15 voltios.

20

En éste caso se alcanza la siguiente escala de color:

25

3 min:	ocre amarillo
5 min:	bronce oscuro
8 min:	pardo
10 min:	pardo oscuro
13 min:	negro

30

Ejemplo 3

Una hoja de aluminio forrada por un solo lado se colorea según los datos del ejemplo 1., conteniendo el electrolito colorante acuoso no sulfato de cobre, sino 8 g/l Tl_2SO_4 y 7 g/l de H_2SO_4 . Entre los electrodos de grafito se aplica una tensión de 14 voltios. En éste caso se obtiene la siguiente escala de color:

1-2 min:	bronce
3 min:	pardo oscuro
5 min:	negro

Con un electrolito, que contiene iones de talio, se obtiene una coloración negra intensa, rápida.

Ejemplo 4

Una hoja de aluminio forrada por un solo lado se colorea según los datos del ejemplo 1., conteniendo el electrolito colorante acuoso 120 g/l de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ y 40 g/l de ácido bórico. Entre los electrodos de grafito se aplica una tensión de 14 o 15 voltios respectivamente. En éste caso se obtienen los siguientes tonos de color:

14 volt	3 min:	bronce claro
16 volt	3 min:	bronce medio
16 volt	6 min:	bronce oscuro

En todos los ejemplos habría sido posible aplicar una tensión algo superior o inferior, provocando iguales tonalidades de color los tiempos de coloración más breves o prolongados, como se sabe por el clásico electrodo electrolítico.

El procedimiento conforme a la invención presenta la ventaja de que el circuito de corriente para colorear está separado del circuito de corriente para anodizar y la corriente de colorear es independiente por ello de las condiciones de la corriente continua para anodizar y se puede graduar y controlar fácilmente.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el teñido continuo, electrolítico, de una cinta de aluminio previamente anodizada, que se caracteriza porque la cinta de aluminio, después de dejar la instalación para la oxidación anódica, recorre primeramente un electrolito de contacto, acuoso, y a continuación un electrolito colorante acuoso, que contiene iones metálicos y está separado del electrolito de contacto, y porque la corriente alterna se traslada a la cinta para la precipitación electrolítica de las iones metálicos a través de un electrodo inerte existente en el electrolito de contacto y a través por lo menos de un electrodo colorante inerte dispuesto en el electrolito colorante, sin contacto directo mecánico, con paso de carga asimétrico.
- 2.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el electrolito de contacto está coordinado de tal manera con el electrolito colorante, que la diferencia de potencial entre con-
traelectrodo y la cinta de aluminio previamente anodizada en la celda de contacto es menor que la diferencia de potencial correspondiente en el baño colorante y preferentemente a lo sumo un 10% de la tensión total existente entre los electrodos inertes.
- 3.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la corriente alterna se transmite a la cinta a través de electrodos de grafito.
- 4.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque para un electrolito intensamente ácido se emplean sales metálicas que contienen iones de cobre, de estaño, de plata y/o talio.
- 5.- Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado porque el sulfato de talio se emplea con una concentración de 2 a 10 g/l.
- 6.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque

para un electrolito colorante ligeramente ácido se emplean sales metálicas, que contienen iones de níquel, cobalto, cadmio y/o - hierro.

5 7ª.- Procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado porque como electrolito de contacto se emplea un ácido, que permite contra oxidación en la fase anódica de la corriente alterna.

10 8ª.- Procedimiento según reivindicación 7ª, caracterizado porque el ácido sulfúrico diluido con una concentración de 5 a 300 g/l, pero preferentemente 10 a 30 g/l, se aplica como electrolito de contacto.

15 9ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la posición de los rodillos de salida, graduables lateralmente, en el baño colorante se gradúan según el tiempo de coloración o tinte deseado y los electrodos inertes se adaptan convenientemente en el baño colorante.

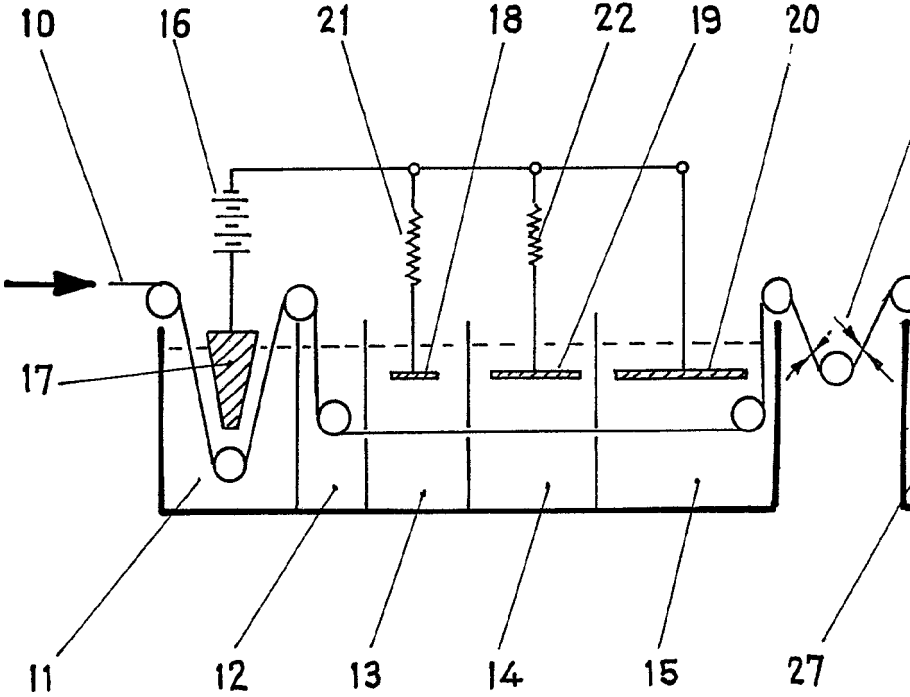
10ª.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO CONTINUO, ELECTROLITICO, DE UNA CINTA DE ALUMINIO PREVIAMENTE ANODIZADA".-

Consta la presente memoria descriptiva de diez hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara, a las que se le acompaña una de planos para su mejor comprensión.

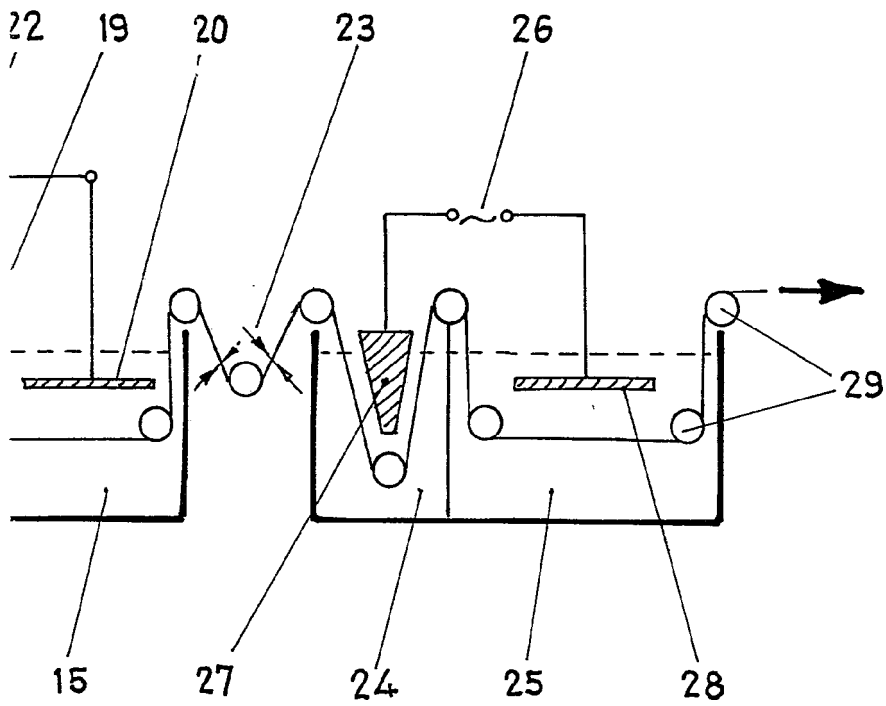
Madrid,

31 JUL. 1912

EMILIO GARCÍA ANTEAGA
Emilio García Antega



Escala variable



Madrid,
P. P.

21 JUL 1975
M. P. P.
Emilio Sáenz de Sagüeta