

Int. Cl.: C23F

10 DIC. 1976.

441899

**CONCEDIDA**

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la Firma - SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG., entidad suiza, residente en CHIPPIS (SUIZA), por: "PROCEDIMIENTO PARA EL COLOREADO DE ALUMINIO Y SUS - ALEACIONES".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para el coloreado, desde gris oscuro hasta negro, de aluminio y de sus aleaciones.-

Ya son conocidas algunos procedimientos para el coloreado del aluminio en negro, cuyos baños de coloreado se componen sobre la base de los molibdatos de amonio y del cloruro de amonio. Sin embargo, los recubrimientos que con estos procedimientos se obtienen, van provistos de una capa polvorienta, de color gris oscuro, además, estos recubrimientos se desprenden fácilmente al ser efectuada una deformación. Como añadidura, estos procedimientos no podrán ser aplicados para algunas determinadas aleaciones de aluminio.-

Por este motivo, la presente invención tiene por objeto crear un procedimiento para la aplicación a aluminio y aleaciones de aluminio de capas de color gris oscuro hasta negro, con gran poder adherente, presentación uniforme así como con una buena resistencia a la corrosión, procedimiento éste con el cual son eliminadas las desventajas y limitaciones arriba mencionadas.-

BAD ORIGINAL

20 Conforme a la invención, este objeto se consigue de tal  
manera que la superficie metálica es sometida a un tratamiento --  
previo dentro de una solución acuosa que comprende por lo menos --  
una sal de un metal que es menos electronegativo que el aluminio,  
para ser coloreada a continuación dentro de otra solución acuosa  
25 que comprende los iones de nitratos así como un aditivo de por  
lo menos una combinación de flúor y/o un cloruro de metal pesado  
y/o una combinación orgánica del cloro con un átomo activo de --  
cloro.-

Con este procedimiento se pueden obtener las siguientes  
ventajas:

- 30 - La capa compacta, que es de una buena adherencia, puede ser re-  
producida con la variación en todas las tonalidades de color, des-  
de gris oscuro hasta negro.-  
- El procedimiento puede ser aplicado con buen éxito sobre el alu-  
minio y todas las aleaciones de aluminio.-  
35 - El comportamiento frente a la corrosión es sorprendentemente me-  
jor que el comportamiento de las mismas capas que hayan sido produ-  
cidas de acuerdo con otro procedimiento como, por ejemplo, según  
un procedimiento de cromatización alcalina ó bien ácida.-

40 Antes de proceder a su coloreado, las superficies metá-  
licas son desengrasadas para a continuación ser sometidas a un --  
tratamiento previo dentro de una solución acuosa que comprende --  
por lo menos una sal de un metal que sea menos electronegativo que  
el aluminio. Como componentes metálicas de estas sales se emplean  
ante todo el hierro, el cobre, níquel, manganeso, cinc, estaño ó  
45 bien el cromo. Las soluciones de tratamiento previo pueden ser áci-  
das ó bien alcalinas.-

Las siguientes composiciones para el baño (% en peso) -  
se han mostrado especialmente conveniente para el tratamiento pre-  
vio químico de la superficie metálica:-

- 50 - Una solución acuosa de 50 - 95 ºC., con preferencia de 85 - 95ºC  
que contiene el 2 - 15%, con preferencia el 9 - 11 % de tricloru-  
roférrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y el 0,1 - 5%, con preferencia el 0,4 -  
1%, del fluoruro sódico (NaF). La duración de este tratamiento --

previo es de uno hasta dos minutos.-

55 - Una solución acuosa de 10 - 25°C., con preferencia de 20 - 23°C. que contine el 0,5 - 10%, con preferencia el 1,5 - 2,5% de óxido de cinc (ZnO); el 2,5 - 50%, con preferencia el 8 - 12%, del hidróxido sódico (NaOH); el 1,5 - 30%, con preferencia el 4 - 6%, del tartrato de potasio sódico ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ); el 0,1 - 1%, con  
60 - preferencia el 0,2%, del tricloruro férrico y el 0,002 - 2%, con preferencia el 0,1% de nitrato sódico ( $\text{NaNO}_3$ ). La duración del tratamiento es de 0,25 hasta tres minutos, ante todo de 0,5 hasta dos minutos.-

- Una solución acuosa de 40 - 70°C., que contiene el 5 - 20% del tartrato de potasio sódico y el 0,5 - 3% de hidróxido sódico, y con  
65 la cual se trabaja durante uno hasta cinco minutos.-

Este tratamiento previo químico tiene por efecto una activación de la superficie, la cual permite efectuar a su vez un coloreado más rápido y más uniforme.-

70 Para la preparación del baño acuoso con contenido de lones de molibdato para el coloreado de aluminio y aleaciones de aluminio, se emplea un molibdato ó bien un heptamolibdato de amonio y/ó de los metales alcalinos.-

Como otro componente del baño de coloreado, se emplean  
75 con preferencia las combinaciones de flúor con átomos de flúor activos como, por ejemplo, el fluoruro sódico, los fluoboratos y los fluosilicatos.-

Los cloruros de metal pesado, que igualmente entran en consideración son con preferencia los cloruros de los metales níquel, cromo, hierro, estaño, cinc, cobre y/ó manganeso. Como combinación orgánica de cloro con unos átomos de cloro activos, se pueden utilizar, por ejemplo, los clorhidratos de la amina.-  
80

La solución acuosa del coloreado, que normalmente se utiliza en caliente, tiene con preferencia una temperatura de 70 hasta 95°C. De acuerdo con una preferida ampliación de la invención,  
85 la misma contiene el 1 - 10% del heptamolibdato de amonio así como el 0,2 - 10% de una sal amónica con contenido de flúor, con preferencia el 4 - 6% de heptamolibdato de amonio y el 1 - 3% del fluo-

borato de amonio.-

90 Una importante ampliación de la solución acuosa para el  
coloreado de acuerdo con la presente invención, consiste en el he-  
cho de que la misma solución es estabilizada dentro de un margen -  
de pH entre 4 y 8,5, con preferencia entre 6,3 y 7,5. Las combina-  
ciones estabilizadoras que han dado los mejores resultados, son las  
95 aminas y sus derivados, de una reacción alcalina, en especial la -  
trietanolamina.-

La cantidad del estabilizador que ha de ser añadida, de-  
pende de la respectiva composición de la solución de coloreado; la  
misma, no obstante, ha de ser por lo menos de una magnitud tal que  
100 sea alcanzado el margen de pH arriba mencionado.-

Esta estabilización permite reducir a un mínimo las pér-  
didas en amoniaco - que son debidas al calentamiento - así como -  
limitar la formación de polimolibdatos más ó menos solubles a un mí-  
nimo. La misma estabilización permite también aumentar considera-  
105 blemente el "poder coloreante", ó la "duración de vida" de la solu-  
ción, expresado en m<sup>2</sup> de superficie coloreada por cada litro de --  
solución.-

Según que se desarrolle el tratamiento previo, el colo-  
reado obtenido resulta más o menos oscuro.-

110 Las capas de coloreado que se obtienen, pueden ser sometidas,  
en su caso, a un tratamiento posterior de pasivación que tie-  
ne lugar dentro de una solución alcalina de cromatos, de silicatos  
ó bien de la amina.-

Las capas, de un color gris oscuro hasta negro, que cons-  
115 tituyen a la presente invención se han fabricado, sirven ante todo -  
para los procedimientos de la fotografía reproductora:

Una placa de aluminio, que de acuerdo con un procedimien-  
to cualquiera lleva una capa de conversión ó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es recubier-  
ta con una laca fotográfica. Con un negativo se tapan todos aquellos  
120 lugares que más tarde han de ser de color negro.-

Después de la exposición a la luz, la laca puede ser qui-  
tada con facilidad de estos lugares tapados, mientras que los de-  
más lugares están recubiertos con una laca - que después del reve-  
lado ha quedado polimerizada - para proteger durante el proceso --

125 del coloreado el óxido que se encuentra por debajo.-

Los lugares no protegidos pueden ser decapados, por ejemplo, dentro de unas lejías de sodio, para ser coloreados conforme al procedimiento de la presente invención. De este modo existe la posibilidad de que las superficies, de un color gris oscuro hasta negro, se puedan destacar perfectamente de las superficies blancas - ó bien de otro color - que no han sido tratadas por el procedimiento del coloreado, lo cual es de gran importancia, por ejemplo, en las impresiones así como en las hojas reticuladas y lineadas.-

135 Otras posibilidades para una ventajosa aplicación de las capas de un color gris oscuro hasta negro se ofrecen en la arquitectura así como en la construcción de los aparatos caloríficos -- como, por ejemplo, los intercambiadores de calor y los termo-almacenadores solares.-

140 Otras características y ventajas de la presente invención se explican con más detalle por medio de los ejemplos relacionados a continuación:

Los ejemplos Núms 1 hasta 3 se refieren a unos tratamientos previos mordientes ácidos, mientras que los ejemplos Núms 4 y 5 hacen referencia a unos tratamientos previos mordientes alcalinos para las superficies de aluminio y de las aleaciones de aluminio, respectivamente.-

Ejemplo Núm 1

150 Una chapa de una aleación de aluminio con 1,2% de manganeso (Mn); 0,6% de hierro (Fe); 0,4% de silicio (Si) u 0,1% de estaño (Zn), es desengrasada, para ser sumergida a continuación durante dos minutos en una solución acuosa de 90°C., que contiene 10% de cloruro de hierro y 0,5% de fluoruro sódico. Durante esto, la chapa es cubierta con una capa uniforme de una arcilla gris de tipo medio. Después de efectuar el lavado con agua corriente fría, la chapa es tratada durante cuatro minutos dentro de una solución acuosa de 90°C., la cual contiene el 5% de heptamolibdato de amonio y el 1% de fluoborato de amonio ( $NH_4BF_4$ ). A continuación de esto, la chapa es lavada de nuevo con agua corriente, por lo que la misma -

160 tiene ahora una superficie mate, de un color gris oscuro, casi negro, con una distribución uniforme de su color.-

Con chapas hechas de muchas otras aleaciones de aluminio y de aluminio puro, se obtiene el mismo resultado.-

Ejemplo N°m 2.

165 Una chapa de aluminio con la misma composición de aleación como indicada en el ejemplo N°m. 1, es desengrasada para ser sumergida a continuación durante dos minutos en una solución acuosa de temperatura ambiente, la cual es de la siguiente composición:

- 170
- 20% de cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
  - 1% de ácido fluorhídrico (HF);
  - 2% de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

175 Después de este tratamiento previo, la chapa decapada, es coloreada de acuerdo con las mismas condiciones como en el ejemplo N°m 1, y el resultado es también el mismo como en este ejemplo, o sea; Una superficie mate, de un color gris oscuro, casi negro, con una distribución uniforme de su color.-

Ejemplo N°m. 3

180 Una chapa de aluminio, con una composición de aleación - que es igual como la indicada en el ejemplo N°m.1, es desengrasada y sometida durante dos minutos a un tratamiento previo dentro de una solución acuosa a la temperatura de ambiente, la cual contiene el 5% de sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) así como el 20% del cloruro de níquel. Igualmente ahora se efectúa el coloreado según las condiciones en el ejemplo N°m 1; y también aquí es el resultado el mismo.-

185 De estos tres ejemplos, el primero es el más satisfactorio en cuanto a la impresión general, a la velocidad de reacción - así como en lo que se refiere a los costos de la preparación.-

Ejemplo N°m.4

190 Una chapa de aluminio - de una composición de aleación de acuerdo con el ejemplo N°m.1 - es desengrasada para ser sumergida a continuación durante 30 segundos en una solución acuosa de cincato que es de la temperatura ambiente y que acusa la siguiente com-

posición:

- 195                   2% de óxido de cinc;  
                    10% de hidróxido sódico;  
                    5% de tartrato de potasio sódico;  
                    0,2% de cloruro de hierro;  
                    0,1% de nitrato de sodio.

200                   La chapas recubierta con una capa uniforme, de un color gris claro y con una buena adherencia.-

                    A continuación de esto, la chapa es lavada con agua corriente, para ser coloreada según las condiciones indicadas en el ejemplo Núm.1. Después de ser efectuado el lavado con agua corriente fría, la chapa coloreada tiene una superficie brillante, de un color uniformemente negro.-

205                   Con el empleo de chapas de otras numerosas aleaciones de aluminio así como de un aluminio puro, se obtiene el mismo resultado.-

Ejemplo Núm.5

210                   Una chapa de aluminio de la misma composición de aleación como indicada en el ejemplo Núm.1, es desengrasada a fin de ser sumergida seguidamente y durante tres minutos en una solución acuosa de cloruro de estaño de 70°C., la cual tiene la siguiente composición:

- 215                   5% de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );  
                    10% de tartrato de potasio sódico;  
                    1,3% de hidróxido sódico.

220                   Después de ser efectuado el lavado con agua corriente fría, la chapa es tratada durante cuatro minutos dentro de una solución acuosa de 90°C., la cual contiene el 5% del heptamolibdato de amonio así como el 2% del cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ). El resultado es el mismo como en el ejemplo Núm. 4.-

Ejemplo Núm. 6

225                   Una chapa de aluminio de la misma composición de aleación como indicada en el ejemplo Núm 1, es desengrasada para seguidamente ser sumergida durante dos minutos en una solución acuosa de --

tratamiento previo que es de la misma composición como en el ejemplo N<sup>o</sup> 4 arriba indicado. Después de un lavado bajo agua corriente fría, la chapa es tratada durante tres minutos dentro de una solución acuosa de coloreado de 90PC., que con la adición de la trietanolamina queda estabilizada y tiene la composición siguiente:

5% de neptamolibdato de amonio; 1,5% de fluoroborato de amonio y el 8% de la trietanolamina.-

El valor pH de la solución queda estabilizada en un valor de 7.-

La superficie de la chapa tiene una tonalidad homogénea, de un color negro brillante.-

La duración de vida de esta solución estabilizada de coloreado es del orden de 8m<sup>2</sup> por litro, contrario a aproximadamente 2 m<sup>2</sup> por litro de una solución de la misma composición, pero sin estabilizador.-

En este momento, el baño de coloreado está agotado en cuanto a sus componentes activos; el mismo, sin embargo, no está impuro por los polimolibdatos precipitados de modo que sin dificultad alguna existe ahora la posibilidad de regenerar el baño por la adición de otra cantidad de componentes activos.-

#### REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para el coloreado de aluminio y sus aleaciones, en gris oscuro hasta negro, teniendo las capas un gran poder adherente, una presentación uniforme así como una buena resistencia a la corrosión, caracterizado porque la superficie metálica es sometida a un tratamiento previo dentro de una solución acuosa que comprende por lo menos una sal de un metal que es menos electronegativo que el aluminio, siendo coloreada a continuación dentro de otra solución acuosa que contiene los iones de molibdato así como un aditivo de por lo menos una combinación de flúor y/o un cloruro de metal pesado y/o una combinación orgánica de cloro con unos átomos activos de cloro.-

2a.- Procedimiento, según reivindicación 1a, caracterizado porque la solución para el coloreado es estabilizada con un margen de pH

entre 4,5 y 8,5.-

3ª.- Procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado porque la solución para el coloreado es estabilizada con un margen de pH entre 6 y 7,5.-

265 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque como estabilizador se emplean una amina, ó bien un derivado de amina, de reacción alcalina.-

5ª.- Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque como estabilizador se emplea la trietanolamina.-

270 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, y de acuerdo con las reivindicaciones 2ª hasta 5ª, caracterizado porque el proceso de coloreado se realiza dentro de una solución acuosa caliente con el 1 - 10% de heptanolibdato de amonio y con el 0,2 - 10% de una sal amónica que contiene Plúor.-

275 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 6ª, caracterizado porque el proceso de coloreado se realiza a 70 hasta 95°C., dentro de una solución acuosa que contiene el 4 - 6% de heptanolibdato de amonio y el 1 - 3% de fluorborato de amonio.-

280 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª ó bien de acuerdo con una de las reivindicaciones 2) hasta 7), caracterizado porque el proceso de coloreado se realiza dentro de una solución acuosa que contiene por lo menos un cloruro de los metales níquel, cromo, níerro, estaño, cinc, cobre y manganeso.-

285 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8), caracterizado porque el proceso de coloreado es realizado dentro de una solución acuosa que contiene clornidatos de la amina.-

290 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, ó bien de acuerdo con una de las reivindicaciones 2) hasta 7), caracterizado porque el tratamiento previo es realizado dentro de una solución acuosa que contiene por lo menos una sal de los metales níerro, cobre, níquel manganeso, cinc, estaño, ó bien de cromo.-

11ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el tratamiento previo se efectúa durante uno hasta dos minutos dentro de una solución acuosa de 50 hasta 95°C., con preferencia -

295 de 83 hasta 95°C., la cual comprende el 2 - 15%, con preferencia --  
el 9 - 11%, de cloruro de hierro y el 0,1 - 3%, con preferencia el  
0,4 - 1%, de fluoruro sódico.-

121.- Procedimiento, según reivindicación 10), caracterizado por--  
que el tratamiento previo se efectúa durante 0,25 hasta 3, con pre-  
300 ferencia durante 0,5 hasta 2 minutos, dentro de una solución acuo--  
sa de 18 hasta 25°C., con preferencia de 20 hasta 23°C., la cual --  
comprende el 0,5 - 10 % con preferencia el 1,5 - 2,5% de óxido de -  
estaño; el 2,5 - 50%, con preferencia el 8 - 12% de hidróxido sódí-  
co; el 1,5 - 30%, con preferencia el 4 - 6% de tartrato de potasio  
305 sódico; el 0,1 - 1%, con preferencia el 0,2% de cloruro de hierro -  
y el 0,002 - 2%, con preferencia el 0,1% de nitrato de sodio.-

131.- Procedimiento, según reivindicación 13), caracterizado porque  
el tratamiento previo se efectúa durante uno hasta cinco minutos --  
dentro de una solución acuosa de 40 hasta 70°C., la cual contiene -  
310 el 2 - 10% de cloruro de estaño; el 5 - 20% de tartrato de potasio  
sódico y el 0,5 - 3% de hidróxido sódico.-

141.- Procedimiento, según reivindicación 14, ó bien de acuerdo --  
con una de las reivindicaciones 2) hasta 7), caracterizado porque -  
las capas coloreadas que se obtienen, son sometidas a una pasivación  
315 dentro de una solución alcalina de cromato, de silicato ó bien de --  
la amina.-

151.- "PROCEDIMIENTO PARA EL COLOREADO DE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES".

Consta la presente memoria descriptiva de diez  
hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 17 OCT. 1973

M. V. DE LA TORRE  
P. P.

  
José Pérez Colado