

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A1
	⑲	452.499	
	⑳	FECHA DE PRESENTACION	
		5 Octubre 1976.	

PATENTE DE INVENCION

⑳ PRIORIDADES:		
㉑ NUMERO	㉒ FECHA	㉓ PAIS
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F	
⑤④ TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para colmatar pelliculas obtenidas por oxidación anódica sobre el aluminio y sus aleaciones".		
⑦① SOLICITANTE (S)		
BRUGAROLAS, Sociedad Anónima.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Vía Layetana, nº 92, BARCELONA.		
⑦② INVENTOR (ES)		
Don Juan BRUGAROLAS FABREGAS.		
⑦③ TITULAR (ES)		
BRUGAROLAS, Sociedad Anónima.		
⑦④ REPRESENTANTE		
Don Carlos BONNET SOLER.		

**POOR  
QUALITY**

La invención concierne a un procedimiento para colmatar o sellar las capas de alúmina obtenidas en el anodizado del aluminio y sus aleaciones, mediante el uso de una composición acuosa que se utiliza a temperatura ambiente y en un tiempo mínimo, substituyendo al sistema convencional de colmatación por inmersión prolongada en agua caliente.

Los procesos de anodizado del aluminio y sus aleaciones comprenden la formación de la capa de alúmina por oxidación anódica de la superficie, seguida de una colmatación o sellado de las porosidades propias de esta película.

La oxidación anódica produce unas capas, de espesor variable según las condiciones en que ha sido realizada, que contienen en todos los casos un número muy elevado de pequeñas porosidades. Estas porosidades son aprovechadas cuando se desea lograr la coloración del aluminio, al hacer penetrar en ellas soluciones de determinados colorantes. La colmatación de estas porosidades es un proceso absolutamente necesario ya que el aspecto y resistencia anticorrosiva serían notablemente afectados.

La colmatación se realiza generalmente por hidratación de la capa de alúmina. La transformación del óxido de aluminio  $Al_2 O_3$  a su forma hidratada  $Al_2 O_3 \cdot 3H_2O$  conlleva un aumento de volumen, rellenándose los espacios vacíos de la película y logrando así la completa obstrucción de las porosidades. Su capacidad absorbente se reduce totalmente como lo prueba la imposibilidad de colorear estas superficies.

La transformación de óxido a hidrato se consigue mediante la inmersión de las superficies oxidadas anódicamente, en agua a temperatura cercana a su punto de ebullición.

ción, con una duración variable, entre los 15 a 40 minutos, según el espesor de la capa de alúmina.

Estos procesos de colmatación exigen pues un tiempo considerable de tratamiento y un aporte de energía continuado a fin de mantener la temperatura del baño. La producción por unidad de volumen de baño es pues muy reducida y el coste de tratamiento considerable, tanto por el bajo rendimiento como por el coste de energía.

La presente invención tiene por objeto alcanzar la completa colmatación de las porosidades de la capa de alúmina, mediante un proceso que actúe a temperatura ambiente y en un tiempo instantáneo, tan corto como se desee, sin alterar el aspecto de la superficie.

Este procedimiento está basado en la utilización de composiciones acuosas que contienen fundamentalmente como ingredientes esenciales, iones fosfato, cromo trivalente y polímeros orgánicos en medio acuoso. Como es conocido, los iones fosfato y el cromo trivalente proporcionan un efecto pasivante muy destacado sobre el aluminio y sus aleaciones. Ellos penetrarán en las porosidades de la capa anódica aportando este efecto pasivante y colaborando al mismo tiempo a su colmatación. Los polímeros orgánicos, por su carácter filmógeno, terminarán por rellenar completamente las porosidades formando una película superficial homogénea que, después de su secado, será impermeable al agua y agentes corrosivos ambientales.

Otras substancias que favorecen este efecto protector son los cationes metálicos anfóteros como Zn, Al, y los polivalentes como Mn, Co, Ni, Sn, que, como es conocido pueden equilibrar las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante los fenómenos de corrosión. También el cromo hexavalente aporta una pasivación reconocida a las superficies

de aluminio y su presencia también mejora el efecto anticorrosivo de este procedimiento de colmatación.

La utilización de estas composiciones proporciona una colmatación equiparable a la obtenida por un sistema convencional por inmersión en agua hirviendo, así en el test clásico de comprobación del colmatado, como es la absorción nula en las superficies selladas por dichas composiciones. Por observación al microscopio también se comprueba la deposición de la composición selladora, relleno de las porosidades del aluminio anodizado, dando una imagen semejante a la del colmatado convencional. Analogamente en los ensayos de corrosión acelerados, como Niebla Salina y Cámara de Humedad, se alcanza una protección anticorrosiva superior incluso a los sistemas clásicos de colmatado tradicional, lo que prueba que las porosidades han sido no solamente obstruidas sino incluso pasivadas.

La composición acuosa usada en el procedimiento de la invención comprende fundamentalmente una dispersión o emulsión de resina disoluble en agua, en el seno de una solución de fosfato de cromo primario  $\text{Cr}(\text{PO}_4\text{H}_2)_3$ . Este producto deberá estar totalmente solubilizado, es decir no presentará precipitados en las soluciones de empleo, con lo cual el cromo trivalente será capaz de penetrar en las porosidades de la capa de alúmina, aportando su efecto protector.

El fosfato primario de cromo se obtiene por adición de un compuesto de cromo trivalente, particularmente  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  o  $\text{Cr}(\text{CO}_3)_3$ , solubilizándolos en ácido fosfórico comercial (85%). La relación entre el ión fosfato (expresado como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y cromo trivalente ( $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Cr}^3$ ) no será inferior a 1, para asegurar la completa solubilización del cromo trivalente.

Otro método para obtener el cromo trivalente en solución de ácido fosfórico es por reducción in situ de un compuesto de cromo hexavalente, como el  $\text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$  o alumbres de cromo, mediante un agente reductor convencional.

5 De entre ellos cabe citar de preferencia las substancias que contienen grupos hidroxilos o aldehidos como los mono y polialcoholes o glicoles, capaces de reducir el cromo hexavalente en cromo trivalente en medio ácido. La cantidad de cromo hexavalente será la suficiente para que se

10 provea después de la reducción una cantidad de cromo trivalente entre 20 a 0,01 gr / litro y de preferencia de 15 a 0,1 gr/ litro. La cantidad del agente reductor no puede fijarse a priori, ya que dependerá de su composición, es decir de los grupos reductores que contenga y del compues-

15 to de cromo hexavalente que se haya utilizado. Es conveniente que todo el agente reductor sea consumido en la reacción Rodex, es decir que todo él pase a la forma oxidada. Como se ha indicado, la presencia de cromo hexavalente mejora las propiedades protectoras de la película. El podrá

20 ser incorporado directamente en la solución precedentemente descrita. Si para la obtención del cromo trivalente, se emplea el proceso de reducción in situ de un compuesto de cromo hexavalente tal como se ha detallado, trabajando con un exceso de cromo hexavalente o con una cantidad in-

25 suficiente del agente reductor, se dispondrá igualmente de cromo hexavalente en la solución. Sea cual fuere el método empleado, la cantidad de cromo hexavalente, expresada como  $\text{CrO}_3$ , en la solución de empleo no será superior a 15 grs/ litro, ya que entonces puede la superficie adquirir color amarillento.

30 Otras substancias convenientes que mejoran el rendimiento de la acción colmatante son los cationes metálicos an-

fóteros como Zn y Al y los polivalentes como el Mn, Co, Ni, Sn, sin sobrepasar los 50 grs/ litro en la solución de empleo a fin de evitar precipitaciones. Ellos podrán incluirse en esta solución, por adición de compuestos de dichos metales, particularmente sus óxidos o carbonatos, directamente en el ácido fosfórico o bien en la solución del fosfato primario de cromo.

De entre las resinas en dispersión o emulsión acuosa, se observa que las más idóneas son aquellas que presentan un carácter reticulable, las cuales después de un secado ofrecen la mayor resistencia al agua. Se comportan de dicha forma los polímeros y copolímeros acrílicos, vinil-acrílicos y estireno-acrílicos y preferentemente los de elevado peso molecular (superior a 100.000). Estas emulsiones o dispersiones son fácilmente disponibles en el mercado, como los Primal de ROHM & HAAS y los Vinacryl de VINYL PRODUCTS.

En condición indispensable que estos polímeros sean estables en el medio ácido de la solución, así como a la presencia del catión cromo trivalente, siendo las emulsiones o dispersiones de carácter no-iónico, quienes mejor se ajustan a esta exigencia. Se evitará de esta forma el riesgo de coagulación y la composición se mantendrá inalterable durante largos periodos de tiempo. Por lo general, estas resinas tienen un extracto seco comprendido entre el 40 a 60 por cien.

En el procedimiento de colmatado de películas obtenidas por oxidación anódica sobre el aluminio y sus aleaciones de la presente invención puede ser usada como composición para el tratamiento de dichas películas una composición constituida de 50 gramos de ácido fosfórico comercial (85%), 1 gramo de carbonato de cromo y 70 gramos de resina acrílica cono-

cida por Vinacryl, diluida hasta 1 litro por adición de agua desmineralizada.

5 Otra composición que puede ser usada para el tratamiento de dichas películas puede estar constituida por 70 gramos de ácido fosfórico comercial (85%), 2 gramos de dicromato sódico disueltos en 20 gramos de agua, 1,5 gramos de etilenglicol y 50 gramos de resina acrílica conocida por Vinacryl, diluida hasta 1 litro por adición de agua desmineralizada.

10 Otra composición que puede ser usada para el tratamiento de dichas películas puede ser una constituida como la anterior inmediata en la que de dicromato sódico solo haya 5 gramos.

15 Otra composición que puede ser usada para el tratamiento de dichas películas puede ser una igual a cualquiera de las anteriores con además 2 gramos de carbonato de manganeso que se incorporan a la composición de preferencia haciéndolos reaccionar con el ácido fosfórico.

20 La aplicación de estas soluciones se efectúa a temperatura ambiente por inmersión o aspersion sobre las superficies de aluminio o sus aleaciones después de haber sido oxidadas estas anódicamente y eventualmente después de ser coloreadas, reemplazando con la solución el colmatado convencional. El tiempo de tratamiento puede ser tan corto  
25 como se desee. Después del escurrido, las piezas serán secadas por los sistemas habituales.

---

## REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para colmatar películas obtenidas por oxidación anódica sobre el aluminio y sus aleaciones, caracterizado por el hecho que consiste en tratar dichas películas, a temperatura ambiente y en un tiempo tan corto como se desee, por una composición acuosa que comprende iones fosfato, cromo trivalente y una resina orgánica en emulsión o dispersión acuosa.

2.- Procedimiento tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que la resina orgánica en emulsión o dispersión acuosa es un polímero o copolímero acrílico, vinil-acrílico o estireno-acrílico.

3.- Procedimiento para colmatar películas obtenidas por oxidación anódica sobre el aluminio y sus aleaciones. Consta la presente memoria descriptiva de ocho hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 5 de Octubre de 1976.

