



10	ES	11	NUMERO	46 3951	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

8 NOV. 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 26 50 989.7			32 FECHA 8 de noviembre de 1.976			33 PAIS Alemania.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS SUPERFICIES DE ALUMINIO O ALEACIONES DE ALUMINIO.								
71 SOLICITANTE (S) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Düsseldorf, República Federal Alemana.								
72 INVENTOR (ES) Hans Jürgen Göhausen, Winfried Kirchhoff, Jürgen Lindener.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.								

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de las superficies de aluminio o aleaciones de aluminio mediante la producción anódica de capas de óxido con una ulterior hermetización en soluciones acuosas a temperaturas más elevadas, evitándose la presencia de recubrimientos de hidróxido de aluminio molestos sobre las superficies.

5.

Sobre las superficies de aluminio se aplican frecuentemente capas de óxido producidas anódicamente con el fin de protegerlas contra la corrosión. Estas capas de óxido protegen las superficies de aluminio contra las influencias de los agentes atmosféricos y otros agentes corrosivos. Además, las capas de óxido anódicas se aplican también para obtener una superficie más dura y lograr con ello una mayor resistencia al desgaste del aluminio. Debido al color propio de las capas de óxido o bien a su coloración en parte fácil, se pueden lograr efectos especialmente decorativos.

10.

15.

Para la aplicación de capas de óxido anódicas sobre el aluminio se conocen una serie de procedimientos. Por ejemplo se efectúa la producción de las capas de óxido con corriente continua de soluciones de ácido sulfúrico.

20.

Estas capas se pueden colorear ulteriormente por inmersión de las soluciones de un colorante adecuado o por un tratamiento con corriente alterna en un electrolito que contenga una sal metálica. Frecuentemente se emplean para la aplicación de las capas de óxido sin embargo también soluciones de ácidos orgánicos, tales como especialmente ácido sulfoftálico o bien sulfanilo o también estos en mezcla con ácido sulfúrico. Los procedimientos mencionados en último lugar se conocen como procedimientos de anodización coloreada.

25.

30.

Estas capas de óxido aplicadas anódicamente no cum-

5. plen sin embargo todas las exigencias con respecto a la protección contra la corrosión, ya que muestran una estructura porosa. Por esta razón es necesario hermetizar ulteriormente las capas de óxido. Esta hermetización ulterior se efectúa frecuentemente con agua caliente o bien con agua hirviendo y se denomina "sealing". De esta manera se cierran los poros y con ello se aumenta considerablemente la protección contra la corrosión.

10. En la hermetización ulterior las capas de óxido aplicadas anódicamente sin embargo no solo se cierran los poros sino que en toda la superficie se forma también un recubrimiento aterciopelado más o menos grueso, el así llamado "recubrimiento de sealing". Este se compone de óxido de aluminio hidratado y, de por sí, no es resistente al tacto, por lo que se influye desfavorablemente el defecto decorativo de la capa. Además, reduce la resistencia a la adhesión al pegar tales partes de aluminio y fomenta de esta manera, por la superficie efectiva ampliada, el ulterior ensuciamiento y corrosión. Por esta razón era hasta ahora necesario retirar el recubrimiento a mano por vía mecánica o por vía química.

15. Ya se conoce el soltar de nuevo este recubrimiento de las superficies hermetizadas y provistas del recubrimiento sealing mediante un tratamiento ulterior con ácido mineral. En este procedimiento se necesita por lo tanto una ulterior etapa de tratamiento y exige además un tratamiento ulterior muy esmerado con el ácido mineral para evitar daños en la capa. También es conocido por el actual estado de la técnica el realizar para evitar los recubrimientos de sealing una hermetización ulterior con soluciones que contienen acetato de níquel y sulfonato de lignina. Lo desventajoso en este modo de

20.

25.

30.

- trabajo es, entre otros, el amarilleamiento de las capas de óxido obtenidas bajo la influencia de la luz. Finalmente, también se han descrito procedimientos en los cuales para evitar los recubrimientos sealing se efectua una hermetización en agua caliente bajo adición de determinados poliacrilatos o determinadas dextrinas. Estos procedimientos se han acreditado bien. En algunos casos, especialmente al no trabajar con esmero, pueden quedar residuos de secado. Estos son indeseables, pero se pueden retirar sin embargo facilmente por un enjuague ulterior. También se ha propuesto la utilización de ácidos oxicarboxílicos, tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido gálico, así como distintos ácidos fosfónicos en pequeñas cantidades como evitadores del recubrimiento "sealing". Al emplear estas sustancias se ha demostrado, sin embargo, que especialmente en baños grandes, mal puestos en circulación, se pueden presentar dificultades por sobredosificación de la sustancia activa. No siempre está exento de problemas el mantener el margen de concentración bajo el cual se evita por una parte con seguridad absoluta la formación del recubrimiento sealing sin que, por otra parte, se influencie negativamente el resultado de los ensayos de tiempo corto.
- Se ha descubierto ahora que los modos de trabajo hasta ahora usuales se pueden mejorar si se emplea el procedimiento descrito a continuación para el tratamiento de las superficies de aluminio o aleaciones de aluminio por oxidación anódica con una hermetización a continuación en soluciones acuosas a temperaturas entre 90°C y la temperatura de ebullición. El nuevo procedimiento se caracteriza porque la hermetización se efectua en soluciones con un pH de 4 - 8, preferentemente 5 - 6, que contienen ácidos policarboxílicos ci-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

cloalifáticos o aromáticos que pueden contener heteroátomos en el anillo y presentan 4 - 6 grupos carboxilo en la molécula, y sus sales hidrosolubles en una cantidad de 0,0005 - 0,2 g/l.

5. Se emplean por lo tanto ácidos policarboxílicos tales como ácido bencenotetracarboxílico, ácido bencenopentacarboxílico, ácido bencenohexacarboxílico, ácido ciclohexanotetracarboxílico, ácido ciclohexanpentacarboxílico y ácido ciclohexancarboxílico. Los ácidos policarboxílicos a emplear pueden llevar también heteroátomos en el anillo. Para la realización del procedimiento se pueden emplear, en lugar de los ácidos comerciales, también sus sales hidrosolubles, tales como las correspondientes sales alcalinas, amónicas, alcalino-térreas y alcanolamínicas. Aquí se emplean las sustancias en cantidades de 0,0005 - 0,2 g/l, calculado como ácidos libres.
- 10.
- 15.

Una forma de ejecución preferente del procedimiento consiste en efectuar la hermetización en soluciones que contienen ácido bencenohexacarboxílico o sus sales hidrosolubles en una cantidad de 0,0005 - 0,2 g/l.

20. Otra forma de ejecución del procedimiento consiste en efectuar la hermetización en soluciones que contienen ácido ciclohexanhexacarboxílico o sus sales hidrosolubles en una cantidad de 0,0005 - 0,2 g/l.

25. En las distintas formas isómeras del ácido ciclohexanhexacarboxílico tienen especial preferencia aquellas con grupos carboxílicos en posición 5 cis y 1 trans y con grupos carboxilo en las posiciones 4 cis y 2 trans o bien sus sales hidrosolubles.

30. La obtención de los ácidos ciclohexanhexacarboxílicos o bien de sus formas isómeras se efectúa según métodos en

5. sí conocidos, tales como hidrogenación de ácido melítico con amalgama sódica u oxidación de ácido biciclo (2,2,2)oct-7-en-2,3,5,6,-tetracarboxílico con ácido nítrico en presencia de catalizadores de oxidación. Determinadas formas isómeras del ácido ciclohexanhexacarboxílico se puede obtener también deshidratando éstos a temperaturas entre 80 y 300° e hidrolizando a continuación el dianhidrido obtenido.

10. Las soluciones de los ácidos o bien sales según la presente invención se ajustan a un pH de 4 - 8, preferentemente 5 - 6. Este ajuste se puede efectuar con amoniaco o bien ácido acético. Para la preparación de las soluciones es ventajoso emplear agua totalmente desalada o bien destilada o agua de condensación.

15. La hermetización con las soluciones según la presente invención se efectua a temperaturas entre 90°C y la temperatura de ebullición. Por lo general se mantiene una temperatura de 98 - 100°C. El tiempo de hermetización se mantiene aquí dentro del margen usual y asciende aproximadamente a 1,5 - 3,5 min/ μ m de espesor de la capa de óxido anódica.

20. Las soluciones hermetizadoras pueden contener además los aditivos en sí conocidos para estas finalidades, tales como acetato de níquel o de cobalto en pequeñas cantidades entre 0,0001 y 0,5 g/l. Mediante el nuevo procedimiento es posible evitar el desarrollo de recubrimientos sealing sin influenciar perjudicialmente la capa de óxido anódica o reducir la calidad de la hermetización. Debido a las propiedades especiales de las sustancias activas empleadas se reduce grandemente el peligro de una perjudicial sobredosificación inintencionada. No es necesario efectuar un ulterior enjuague

25.

30. después de la hermetización o una pulverización para retirar

eventuales residuos de la superficie. El aspecto de la superficie no es influenciado por el procedimiento de la presente invención; se mantienen los efectos tal y como se lograron por el tratamiento previo y la anodización. Además las cantidades de aditivo son extraordinariamente reducidas.

5. En los ejemplos a continuación se efectuó la denominación de las aleaciones de aluminio según DIN 1 7125. La calidad de las capas de óxido se determinó por el valor conductor aparente o el valor 'y' según DIN 50 949 y por el factor de pérdida "d" según DIN 50 920. Además se comprobó la calidad de la hermetización mediante el ensayo de ácido acético/acetato (ISO R 2932).

EJEMPLO 1

15. Sobre chapas de aluminio (AlMg 1) decapadas y desengrasadas alcalinamente en la forma usual, que se habían oxidado anódicamente por el procedimiento de corriente continua-ácido sulfúrico (espesor de capa 20 μm) se hermetizó en una solución de 0,01 g/l de ácido ciclohexanhexacarboxílico (isómero con grupos carboxilo en la posición 5 cis y 1 trans) en agua totalmente desalada que se había ajustado con amoníaco a un pH de 5,7, a 100°C durante 60 minutos. Las chapas no presentaron ningún recubrimiento sealing. El espesor de capa ascendió, después de la hermetización, a 20 μm . El valor conductor aparente bajo de más de 400 a 13,5 μs . El factor de pérdida ascendió a 0,5. En el ensayo de ácido acético/acetato se halló una pérdida de peso de 8,1 mg/dm².

25. Prácticamente los mismos resultados se lograron después del correspondiente ajuste del pH con ácido acético o amoníaco sí. en lugar del ácido ciclohexanhexacarboxílico se empleó una cantidad equivalente de sus sales sódica, potá-

30.

sica, amónica, magnésica, cálcica o alcanolamínica en las que se había neutralizado 1 - 6 grupos carboxilo.

EJEMPLO 2

5. En un baño de hermetización grande con unos 24 m³ de capacidad, sin soplado de aire o circulación, se hermetizaron perfiles de aluminio desengrasados y decapados en la aleación AlMgSi 0,5 que se había anodizado según el procedimiento de corriente continua - ácido sulfúrico (espesor de capa 18 μm), en una solución 0,02 g/l de ácido ciclohexanhexacarboxílico (calculado de la sal pentasódica del isómero con grupo carboxilo en posición 5 bis y 1 trans) que se había ajustado con ácido acético a un pH de 5,9, a 98°C durante 55 minutos. Las muestras no presentaron ningún recubrimiento sealing. El valor conductor aparente había bajado de más de 400 a 14 μs. El factor de pérdida ascendió a 0,46. En el ensayo de ácido acético/acetato se halló una pérdida de peso de 12,5 mg/dm².

EJEMPLO 3

20. Perfiles de aluminio de la aleación AlMgSi 0,5; desengrasados y decapados en la forma usual, que se habían oxidado anódicamente por el procedimiento de corriente continua - ácido sulfúrico - ácido oxálico (espesor de capa 20 μm) se hermetizaron en una solución de 0,001 g/l de ácido ciclohexanhexacarboxílico (isómeros con grupo carboxilo en la posición 5 cis y 1 trans (en agua totalmente desalada cuyo pH se había ajustado con amoniaco a 5,7, a 100°C durante 60 minutos. Los perfiles no presentaron ningún recubrimiento sealing. El valor y había bajado de más de 400 a 13,5 μs. El valor d ascendió a 0,45. En el ensayo de ácido acético/acetato se halló una pérdida de 3 mg/dm².

30. EJEMPLO 4

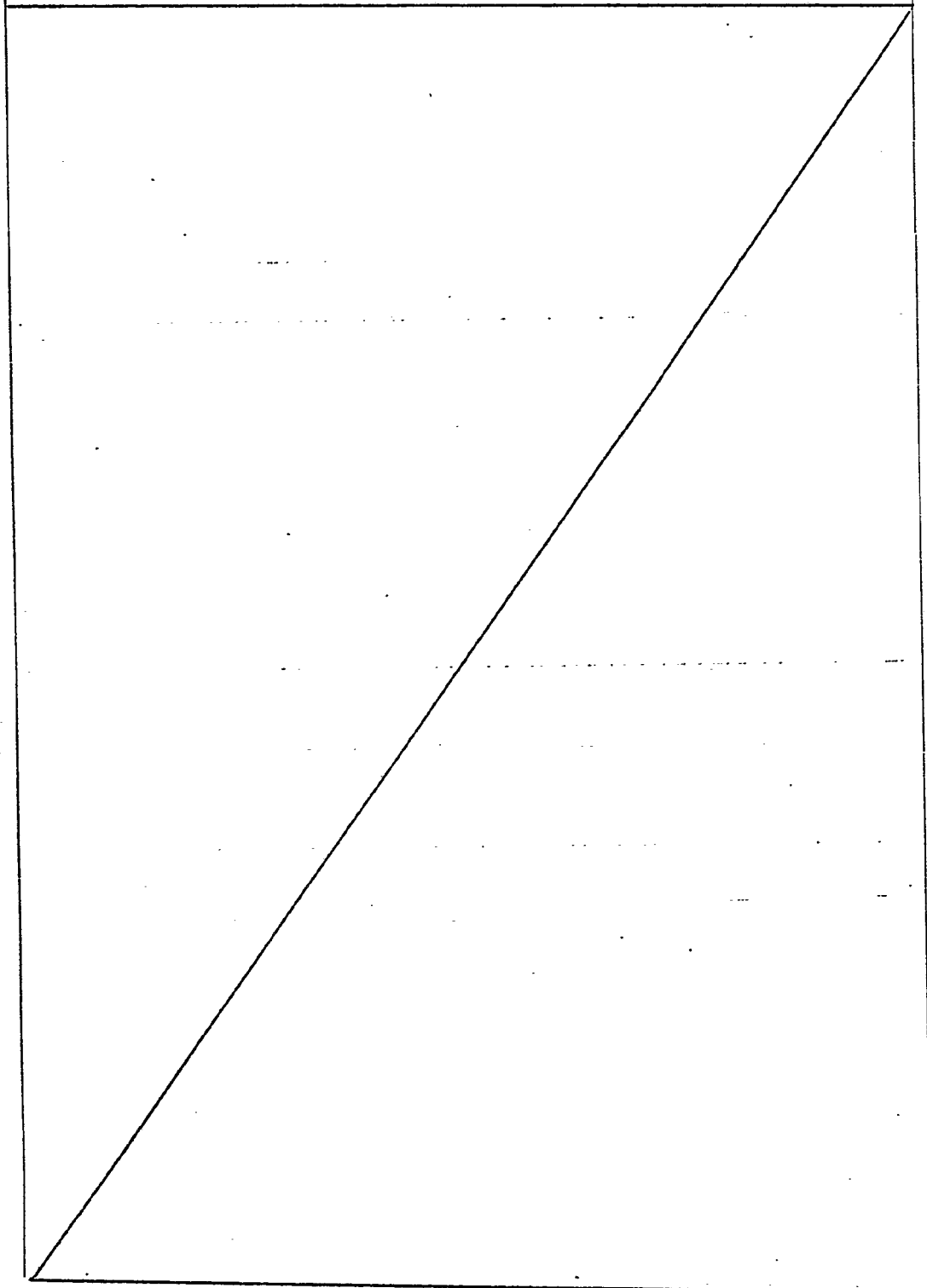
Perfiles de la aleación AlMgSi 0,5 desengrasados y decapados según procedimientos usuales, que se habían oxidado anódicamente por el procedimiento de corriente continua-ácido sulfúrico (espesor de capa 20 μ m) se hermetizaron en una solución de 0,1 g/l de ácido bencenohexacarboxílico con agua desionizada, cuyo valor pH se había ajustado con amoniaco a 5,8, a 100° C durante 60 minutos. Las muestras no presentaron ningún recubrimiento sealing. El valor conductor aparente había bajado de más de 400 a 14 μ s. El factor de pérdida ascendió a 0,5. En el ensayo de ácido acético/acetato se halló una pérdida de peso de 16,8 mg/dm².

Los mismos resultados se lograron prácticamente después del correspondiente ajuste pH con ácido acético o amoniaco si en lugar del ácido bencenohexacarboxílico se emplea una cantidad equivalente de sus sales del sodio, potasio, amonio, magnesio, calcio o alcanolamina, donde 1-6 grupos carboxilo habían sido neutralizados.

EJEMPLO 5

Perfiles de aluminio (AlMgSi 0,5), desengrasados alcalinamente y decapados, que se habían oxidado anódicamente según el procedimiento de corriente continua-ácido sulfúrico (espesor de capa 18 - 20 μ m) se hermetizaron a un pH de 5,6 (ajustado con amoniaco) en soluciones que contenían los compuestos mencionados a continuación en las cantidades señaladas, a 100° C durante 60 minutos. La eliminación del recubrimiento sealing y la influencia de las sustancias sobre la calidad de la hermetización, medido a base del valor conductor y aparente, del factor de pérdida y de la pérdida de peso en el ensayo de ácido acético/acetato se han resumido en la tabla. Al emplear los compuestos según la presente invención en concen-

traciones correspondientes no se presenta ningún recubrimien-
to sealing ni se influencia desventajosamente la calidad de
la hermetización.



T A B L A

Sustancia	Recubrimiento	Concentración (g/l)	Valor conductor aparente (uS)	Factor de pérdida	Pérdida de peso en el ensayo con ácido acético/acetato (mg/dm ²)
Acido benceno hexacarboxílico	Evitado Evitado	0,01 0,02	13,9 13,7	0,51 0,51	1 1,5
Acido ciclohexanhexacarboxílico (5 cis, 1 trans)	Evitado Evitado	0,01 0,03	14,0 13,5	0,5 0,53	12,3 16,4
Acido ciclohexanhexacarboxílico (c, c, t, c, c, t)	Evitado Evitado	0,01 0,03	13,0 13,5	0,52 0,51	8,7 15,8
Acido ciclohexanhexacarboxílico (6 cis)	Evitado	0,01	13,5	0,53	14,3
Acido ciclohexanhexacarboxílico (c, t, c, t, c, t)	Evitado	0,01	13,5	0,45	10,2
Acido ciclohexantetracarboxílico	Evitado	0,01	13,5	0,45	14,3
Acido cítrico (Ensayo comparativo)	Evitado Evitado	0,01 0,02	12,5 13,0	0,45 0,45	20,3 29,2

T A B L A

Sustancia	Recubrimiento	Concentración (g/l)	Valor aparen (uS)
Acido bencenohexacarboxí- lico	Evitado	0,01	13,9
	Evitado	0,02	13,7
Acido ciclohexanhexacarbo- xílico (5 cis, 1 trans)	Evitado	0,01	14,0
	Evitado	0,03	13,5
Acido ciclohexanhexacarbo- xílico (c,c,t,c,c,t)	Evitado	0,01	13,0
	Evitado	0,03	13,5
Acido ciclohexanhexacarbo- xílico (6 cis)	Evitado	0,01	13,5
Acido ciclohexanhexacar- boxílico (c,t,c,t,c,t)	Evitado	0,01	13,5
Acido ciclohexantetracar- boxílico	Evitado	0,01	13,5
Acido cítrico (Ensayo comparativo)	Evitado	0,01	12,5
	Evitado	0,02	13,0

Valor conductor aparente (uS)	Factor de pérdida	Pérdida de peso en el ensayo con ácido acético/acetato (mg/dm ²)
13,9 13,7	0,51 0,51	1 1,5
14,0 13,5	0,5 0,53	12,3 16,4
13,0 13,5	0,52 0,51	8,7 15,8
13,5	0,53	14,3
13,5	0,45	10,2
13,5	0,45	14,3
12,5 13,0	0,45 0,45	20,3 29,2

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

5.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para el tratamiento de las superficies de aluminio o aleaciones de aluminio por oxidación anódica con ulterior hermetización en soluciones acuosas a temperaturas entre 90°C y la temperatura de ebullición, caracterizado porque la hermetización se realiza en soluciones con un pH de 4 - 8, preferentemente 5 - 6, en las que se incorporan ácidos policarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos que pueden llevar heteroátomos en el anillo y que presentan 4 - 6 grupos carboxilo en la molécula, o sus sales hidrosolubles,

10. en una cantidad de 0,0005 - 0,2 g/l.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hermetización se realiza en soluciones en las que se ha incorporado el ácido bencenohexacarboxílico o sus sales hidrosolubles.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hermetización se realiza en soluciones en las que se han incorporado ácidos ciclohexanhexacarboxílicos o sus sales hidrosolubles.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la hermetización se realiza con soluciones en las que se han incorporado ácido ciclohexanhexacarboxílico con grupos carboxilo en posición 5 cis y 1 trans, o con grupos carboxilo en posición 4 cis y 2 grupos carboxilo en posición trans, o bien sus sales hidrosolubles.

30. 5.- Procedimiento para el tratamiento de las superficies de aluminio o aleaciones de aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito, en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

E

Madrid, 8 NOV. 1977
 HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN
 J. M. GOMEZ ACEDO Y POMO
 P. P. Firmado J. Suarez Diaz