

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	10	AT
		31	482021		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			28 JUN. 1979		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		920.057	28 Junio 1978		U.S.A.
		972.928	26 Diciembre 1978		"
		920.053	28 Junio 1978		"
		22	2 Enero 1978		"

CADUCADO

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D 11/14		---

54	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para la producción de recubrimientos protectores coloreados sobre artículos de aluminio o aleaciones de aluminio"

71	SOLICITANTE (S)
	REYNOLDS METALS COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6601 West Broad Street, Henrico County, Richmond, Virginia 23261, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	George Richard Darrow y Adam James Walsh

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	M. Curell Suñol

22541
EX-GB

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

- solicitada en España a favor de REYNOLDS METALS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 6601 West
5. Broad Street, Henrico County, Richmond, Virginia 23261, U.S.A., por "Procedimiento para la producción de recubrimientos protectores coloreados sobre artículos de aluminio o aleaciones de aluminio", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 920.057, 972.928, 920.053 y 22 de fechas
10. 28 Junio 1978, 26 Diciembre 1978, 28 Junio 1978 y 2 Enero 1979, respectivamente.

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de recubrimientos protectores coloreados sobre artículos de aluminio o aleaciones de aluminio
15. que han sido previamente anodizados de una forma muy especial a fin de obtener productos que son particularmente adecuados para el uso en aplicaciones arquitectónicas.

- En la técnica anterior se ha prestado mucho tiempo
20. y mucha atención a la producción de artículos de aluminio a fin de hacerlos decorativos o resistentes a la abrasión bajo

la influencia atmosférica. Los procedimientos anteriores han incluido colorar artículos de aluminio que previamente se han anodizado anódicamente por medio del tratamiento de los mismos con tintes, tales como tintes de anilina. Como bien

5. conoce la técnica, los artículos que resultan de estos procedimientos tienen mala resistencia a la influencia atmosférica. Otros desarrollos han incluido la oxidación anódica de artículos de aluminio, seguida por la inmersión en productos químicos que penetran en los poros de la capa de óxido,

10. de modo que cuando el artículo de aluminio así tratado se coloca en disoluciones acuosas de sales que también penetran en los poros es posible la combinación con el primer producto químico utilizado. Estos procedimientos no han demostrado ser prácticos por una gran diversidad de razones.

15.

Es también conocido en la técnica anterior anodizar y colorear simultáneamente los artículos de aluminio. Sin embargo, la técnica conoce que los procedimientos de este tipo dan por resultado una selección limitada de colores y que los procedimientos son caros y difíciles de realizar y que el trabajado y el tratamiento térmico de los artículos de aluminio imponen requisitos muy rígidos en tanto la estructura metálica de los mismos es de la máxima importancia para el resultado obtenido. Estos procedimientos simultá-

20. neos exigen también el uso de grandes intensidades y de altas tensiones y por consiguiente de una fuerte refrigeración, que los hace relativamente caros.

25.

Las patentes norteamericanas 3.669.856, 3.769.180 y 3.849.263 representan desarrollos recientes en el campo de la coloración de aluminio o aleaciones de aluminio. De manera general, estas patentes están dirigidas hacia la

5. coloración de aluminio anodizado por sumersión del artículo en un baño que contiene una sal de un metal determinado y por paso de una corriente alterna entre el artículo previamente anodizado y un contraelectrodo.

10. Aunque el procedimiento de estas patentes representa una mejora importante en el campo de la coloración del aluminio, no se dan sin embargo detalles en cuanto a cómo formar el recubrimiento anódico formado previamente sobre el aluminio y, de hecho, se sobreentiende por lo menos que se utilizan técnicas convencionales de anodizado.

15. Es también bien conocido en la técnica del anodizado con ácido sulfúrico del aluminio que pueden obtenerse dos tipos independientes y distintos de capa de óxido, tipos que se denominan en general, en la técnica, como "capa dura" o "capa no dura". Los procesos convencionales de anodizado utilizados en la técnica originan la producción de una capa no dura. Existen procesos conocidos en la técnica para la producción de recubrimientos anódicos duros y densos, pero

20. los procesos empleados en la técnica para el subsiguiente teñido de estos recubrimientos duros y densos han implicado

25. la sumersión convencional en un tinte adecuado, en contrapo-

- sición a un procedimiento electrolítico de coloración. La razón de ello pudiera ser debida al hecho de que los procesos para la producción de recubrimientos anodizados duros originan la producción de capas aniónicas que están significativamente coloreadas y por ello sólo pueden teñirse con colores más oscuros y sucios por medio del uso de tintes orgánicos o inorgánicos. La técnica conoce también que cuanto más gruesa es la capa anódica que se forme más oscura será la capa anódica y, en general, los procedimientos que producen capas anódicas duras tienen como uno de sus puntos críticos la producción de una capa gruesa. Estas capas gruesas de película anódica no son adecuadas para el nuevo procedimiento de esta invención.
5. .
10. .
15. . Como se ha indicado anteriormente, existen procedimientos conocidos en la técnica para la producción de una capa anodizada dura y estos procedimientos se denominan en general "procedimientos a baja temperatura" (aprox., 32°F, unos 0°C), "a temperatura intermedia" (aprox., 45°F, unos 7°C) y "a temperatura ambiente" (aprox., 70°F, unos 21°C). Los recubrimientos duros que se producen por medio de los procesos a baja temperatura y a temperatura intermedia no son adecuados para el uso del nuevo procedimiento de esta invención por varias razones. En primer lugar, ambos
20. .
25. .
- procedimientos son caros y requieren una substancial energía para ser operativos. En segundo lugar, el uso de ambos procedimientos origina la producción de un recubrimiento anodiza-

do duro que tiene una capa de barrera relativamente gruesa y no porosa que dificulta la coloración por vía electrolítica. Finalmente, ambos procedimientos producen una capa anodizada que es relativamente gruesa (habitualmente 1,5 milésimas de pulgada, unos 0,04 mm, o más gruesa) a fin de obtener alta resistencia térmica y que es de un color oscuro y sucio, por lo que resulta inadecuada para el uso en un procedimiento en el que se deseen colores claros no ensuciados.

10.

La patente US 3.524.799 se refiere a un procedimiento a temperatura ambiente para anodizar aluminio a fin de producir recubrimientos anódicos duros y densos y el nuevo procedimiento de la presente invención utiliza como una de sus etapas una modificación del procedimiento revelado en esta patente.

20.

La memoria y las reivindicaciones de esta patente se refieren a la formación de recubrimientos anódicos duros y densos sobre aluminio o aleaciones de aluminio por medio del anodizado del aluminio en un electrolito acuoso que contiene un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, un alcohol polihídrico de 3 a 6 átomos de carbono, un ácido carboxílico orgánico que contiene por lo menos un grupo reactivo en la posición alfa respecto al grupo de ácido carboxílico, tal como ácido láctico o glicina, y una sal de alcalino de un complejo de ácido titánico de un ácido carboxílico hidroxialifático que contiene de 2 a 8 átomos

25.

de carbono, tal como, por ejemplo, sal amónica de dilactato de titanio.

- Los inventores han descubierto ahora que el uso
5. de tales técnicas de anodizado sin la sal de alcalino de un complejo de ácido titánico proporciona recubrimientos anódicos extremadamente densos y duros óptimamente adecuados para aplicaciones arquitectónicas y que tales capas anodizadas, cuando se colorean utilizando las técnicas descritas
10. en las patentes US 3.669.856 y 3.849.263 proporcionan superficies de aluminio y de aleaciones de aluminio de colores muy agradables arquitectónicamente puros, de excepcional uniformidad. Además, el uso de estas técnicas proporciona claramente un excepcional poder de deposición en la operación
15. de coloración. El "poder de deposición" es una expresión de la técnica que define la capacidad de un baño y de un procedimiento de coloración para proporcionar uniformemente color a todas las superficies de una pieza que sufra coloración. Así, un procedimiento y un baño que demuestren
20. alto poder de deposición proporcionan uniforme color a los pequeños pliegues, grietas, rincones, topes, etc., así como a las mayores superficies uniformes de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio que se esté coloreando. El alto poder de deposición permite también la introducción en el
25. baño de coloración de una mezcla de piezas en cuanto a su composición de aleación y a su forma física general para obtener un color uniforme de todas estas piezas. En los procesos de coloración de la técnica anterior era frecuen-

- temente difícil, sino imposible, obtener una coloración uniforme de piezas de diferentes aleaciones o formas en un solo baño de coloración, al mismo tiempo. Además, como es bien conocido por el técnico del campo de la coloración del aluminio, el espaciado de las distintas piezas en el baño de coloración era un factor crítico en la coloración uniforme de extrusiones de aluminio, particularmente para fines arquitectónicos. Tales limitaciones de espaciado requerían frecuentemente dejar distancias suficientes entre las
5. piezas individuales que se coloreaban de modo que unas porciones substanciales del volumen de trabajo de un depósito dado de coloración se dejaban vacías durante una operación de coloración lo que originaba un uso muy ineficaz de la capacidad del depósito de coloración. El excepcional poder
10. de deposición del proceso de la presente invención permite un espaciado mínimo de las piezas en el baño de coloración y por lo tanto una utilización óptima de la capacidad de coloración del depósito de coloración. Esto no sólo origina un rendimiento más óptimo en cuanto al uso de la capacidad del
15. depósito sino que reduce substancialmente las necesidades de productos químicos y de energía del proceso electrolítico de coloración.
- 20.

- Según la presente invención se revela un nuevo
25. procedimiento para la producción de recubrimientos coloreados sobre artículos de aluminio o de aleaciones de aluminio que están particularmente adaptados para el empleo en usos

- arquitectónicos, el cual procedimiento implica formar primero un recubrimiento anódico duro y denso sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio por anodizado del aluminio en un electrolito específico que comprende ácido sulfúrico,
5. un alcohol polihídrico de 3 a 6 átomos de carbono y un ácido carboxílico orgánico que contiene por lo menos un grupo reactivo en la posición alfa a fin de obtener un material que tenga un espesor de película de 5-28 micras (0,2 a 1,1 milésimas de pulgada) y después colorear electrolíticamente
10. dicho aluminio anodizado haciendo pasar corriente alterna entre dicho aluminio anodizado y un contraelectrodo en un baño acuoso que contiene ácido y una sal de metal.

Descripción detallada

- 15.
- A fin de obtener los recubrimientos anódicos arquitectónicamente aceptables y deseablemente duros de un color puro y limpio como se ha descrito anteriormente, es absolutamente crítico que la capa anódica sea de entre unas 0,2
20. y unas 1,1 milésimas de pulgada (aprox., 0,005-0,0275 mm) de espesor, en contraposición a las 1-5 milésimas de pulgada (aprox., 0,025-0,127 mm) indicadas en la columna 3, línea 26 de dicha patente US 3.524.799.
25. Como ya se ha señalado, el electrolito utilizado para anodizar el aluminio debe ser del tipo descrito en la patente US 3.524.799 sin ninguna sal de alcalino del complejo de ácido titánico.

5. Aparentemente, como se describe en la patente US 3.524.799, la combinación es un baño anodizante de un alcohol polihídrico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono y un ácido carboxílico orgánico que contiene un grupo reactivo en la posición alfa respecto al grupo de ácido carboxílico reaccionará con los productos calientes de reacción formados durante la anodización con o junto a la superficie de la base de poros y suprimirá por ello el ataque o disolución de la película de óxido en formación por parte de estos

10. productos.

15. El componente de ácido mineral del electrolito es ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico en el baño anodizante se mantiene de manera general entre unos 12% y unos 20% en peso, preferentemente unos 15%.

20. Los alcoholes polihídricos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono que pueden emplearse en la práctica de la invención, por sí solos o en mezcla, incluyen glicerol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, manitol y sorbitol. La cantidad total de alcohol polihídrico empleado oscila entre unos 1% y unos 4% en volumen del electrolito anodizante. El alcohol polihídrico preferido es glicerol a una concentración de entre unos 1% y unos 2%.

25.

 Los ácidos carboxílicos orgánicos que contienen un grupo reactivo en la posición alfa respecto al grupo de ácido carboxílico incluyen ácidos en los cuales el grupo

reactivo es hidroxilo, amino, ceto o carboxilo. Los ejemplos de tales ácidos incluyen ácido glicólico (hidroxiacético), láctico (hidroxipropiónico), málico (hidroxisuccínico), oxálico, pirúvico y aminoacético. Se prefieren los ácidos carboxílicos acíclicos tales como el ácido láctico, málico y glicólicoaminoacético (glicina). El ácido glicólico es específicamente preferido en combinación con glicerol. Puede emplearse una mezcla de dos o más de estos ácidos en combinación con el ácido mineral y el alcohol polihídrico. La cantidad de ácido carboxílico incluido en el electrolito es preferentemente de entre unos 1% y unos 4% en volumen del baño. Una concentración preferida, cuando se utiliza ácido glicólico en combinación con glicerol, es de entre unos 1 y unos 2% en volumen.

15.

A fin de lograr los resultados descritos anteriormente, la temperatura a la que se realiza el anodizado debe oscilar entre 18 y 30°C (65-85°F), prefiriéndose las condiciones de temperatura ambiente, es decir 68-75°F (aprox., 20-24°C).

20.

A fin de lograr los recubrimientos anódicos excepcionalmente duros y prontamente coloreados, es también necesario que la densidad de corriente que se utiliza en la operación de anodizado se halle en la gama de unos 24 a unos 36 amperios/pie cuadrado (2,6 a 3,9 A/dm²).

25.

El tiempo requerido para lograr el deseado espesor

- de película de entre unas 0,2 y 1,1 milésimas de pulgada (aprox., 0,005-0,0275 mm) variará con los otros parámetros de temperatura, densidad de corriente, composición química del baño, etc., pero de manera general los tiempos de anodizado del orden de unos 8 a unos 30 minutos producen resultados aceptables.

- Después del tratamiento especial de anodizado anteriormente descrito, el artículo de aluminio se colorea electrolíticamente haciendo pasar corriente alterna entre dicho artículo y un contraelectrodo en una disolución ácida acuosa que contiene una sal metálica soluble en agua. El procedimiento de coloración electrolítica es extremadamente bien conocido en la técnica y se revela en la literatura técnica y de patentes, incluyendo la patente US 3.669.856, la 3.849.263 y la 3.869.180, cuyas exposiciones se citan aquí por lo que puedan ser útiles. La sal metálica preferida es una sal de estaño, aunque también pueden emplearse sales de níquel, de cobalto, de cobre y de ácido silicomolíbico y de ácido silicotúngstico, individualmente o en combinación. Las sales de estos metales podrían formarse por adición del metal al ácido sulfúrico en el baño pero, preferentemente, se añade una sal sulfato del metal al baño para controlar mejor la cantidad del metal en disolución en el electrolito.

Como es bien conocido en la técnica, las sales metálicas deseadas para proporcionar el color particular

- pueden utilizarse a una concentración de 0,5 a 20% en peso preferentemente de unos 2% en peso, en base al electrolito. Las sales modifican el pH del electrolito al que se añaden y el pH del baño completo puede oscilar ordinariamente entre
5. unos 3,5-5. Sin embargo, cuando la sal metálica es el sulfato de estaño, el pH puede ser tan bajo como de 1 y, preferentemente, puede ser de 1,5. El estaño es el metal preferido para la sal debido al alto poder de deposición del baño y a los mejores efectos de color resultantes con estos bajos
10. valores de pH.

- La corriente alterna puede tener una frecuencia de 10-500 períodos por segundo, preferentemente de 50 períodos por segundo, y una tensión de 2-50 voltios, así como
15. una densidad de corriente de 0,2-1,0 A/dm² en base a la superficie del artículo de aluminio. El contraelectrodo que se emplea está preferentemente fabricado del mismo metal que el metal utilizado en la disolución del electrolito. Así, por ejemplo, cuando se utiliza una sal de estaño para
20. impartir un color de bronce, se prefiere que el contraelectrodo sea de estaño. Como es conocido en la técnica, ello no es, sin embargo, necesario y pueden utilizarse también contraelectrodos fabricados de otros materiales, tales como grafito, acero inoxidable o titanio.

25.

Se ha hallado que si se anodiza el aluminio de la manera descrita anteriormente y después se colorea electrolíticamente según las enseñanzas de la patente US

- 3.669.856 se obtienen muchas ventajas importantes respecto al uso de las técnicas o procesos convencionales de anodizado. En primer lugar, el artículo que se obtiene tiene un recubrimiento duro que lo hace particularmente adaptado para el uso en aplicaciones arquitectónicas. Además, el procedimiento de esta invención permite la coloración electrolítica simultánea de artículos de varios tamaños y formas. Esto ha sido difícil, sino imposible, de lograr en los procedimientos de la técnica anterior debido al hecho de que se obtenía un color poco uniforme cuando se coloreaban electrolíticamente y de forma simultánea artículos de diferentes tamaños y formas. Otra ventaja del nuevo procedimiento de esta invención reside en el hecho de que el artículo de aluminio a colorear sólo necesita tener contacto eléctrico por uno de sus bordes, en contraposición con el necesario contacto por ambos bordes. Esto origina un importante ahorro de mano de obra. Otra ventaja del nuevo procedimiento de esta invención reside en el hecho de que es posible corregir una coloración demasiado oscura, electrolíticamente, lo que hasta ahora ha sido imposible con procedimientos que utilizan tintes o con procedimientos que implican el anodizado y la coloración simultáneos. Según esta técnica, después de aplicación de un exceso de color, se invierte la polaridad del sistema de coloración y puede substraerse color de la capa anodizada.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento electrolítico de coloración se realiza haciendo pasar

- una corriente alterna entre el artículo anodizado de aluminio o de aleación de aluminio que se ha tratado de la manera anteriormente descrita, y un contraelectrodo sumergido en un baño acuoso ácido que contiene sales metálicas que tienen
5. cationes coloreantes, en el cual los tonos coloreados de los recubrimientos pueden controlarse de manera simple por modulación de la forma de la curva de la tensión alterna aplicada de tal manera que, durante el procedimiento de coloración, la tensión alterna proporcionará una relación
10. adecuada entre las dos direcciones de corriente para un transporte ventajoso de material y del curso de la reacción con respecto a dicho artículo de aluminio anodizado. La tensión alterna alimentada se modula en función de su amplitud y/o frecuencia de modo que se haga asimétrica, por lo
15. que se controla el tono del color del artículo de aluminio. Como es conocido en la técnica, la modulación de la tensión alterna puede realizarse de varias formas, tales como alimentando simultáneamente dos o más tensiones alternas diferentes o una tensión continua superpuesta o generando una tensión
20. alterna que tenga las deseadas frecuencia y forma de curva.

- El material para el contraelectrodo puede ser acero inoxidable, titanio, cobre o níquel pero, preferente-
25. mente, es estaño debido a que conduce a un consumo ventajosamente bajo de energía.

El valor de la tensión alterna en la modulación

- de su amplitud y/o frecuencia según el presente procedimiento es de 5-50 voltios, según la composición del electrolito y las propiedades de la capa de óxido previamente formada. Preferentemente se utiliza una densidad de corriente de
5. 0,1 a 0,5 A/dm², según el electrolito empleado, y un período corto de tratamiento de 1 a 10 minutos.

- Como es conocido en la técnica, pueden emplearse varias sales metálicas solubles. Las sales preferidas son
10. las de estaño, aunque pueden también emplearse sales de níquel, cobalto, cobre, ácido silicomolibdico y ácido silicotúngstico. El baño de coloración electrolítica contiene también un ácido fuerte que es preferentemente ácido sulfúrico o clorhídrico.

15.

- Como es bien conocido en la técnica, las sales metálicas, por ejemplo sulfatos, cloruros, acetatos, etc., deseadas para proporcionar el color particular pueden utilizarse a una concentración de 0,5 a 20% en peso, preferentemente de un 2% en peso en base al electrolito. El pH del
20. electrolito puede variar considerablemente dentro de la gama ácida, pero han demostrado ser útiles valores de pH de unos 1,5.

25.

- Una realización particularmente preferida reside en tener presente en el electrolito cierta cantidad de aluminio. Respecto a ello, el aluminio puede proporcionarse por

medio de la adición de adecuados compuestos de aluminio, tales como sulfato de aluminio o puede utilizarse también cierta parte de un baño electrolítico utilizado previamente. La cantidad de aluminio que se halla presente en el electro-
5. lito puede oscilar entre 0-12 gramos/litro y más preferentemente entre 4-8 gramos/litro.

Como se ha señalado anteriormente, el nuevo procedimiento de esta invención es aplicable a artículos coloreados fabricados a partir de aluminio y también de todo tipo de aleaciones a base de aluminio.
10. de aleaciones a base de aluminio.

Es particularmente preferible suministrar inicialmente una corriente alterna simétrica y entonces añadir corriente alterna asimétrica.
15. corriente alterna asimétrica.

Además, el coloreado tiene lugar más rápidamente y más eficazmente si la corriente alterna se regula de forma relativamente lenta del orden de unos pocos segundos desde 0 a la tensión que se desea para el coloreado. Esto se aplica también al inicio del coloreado y a la posterior alimentación de otra tensión alterna distinta de la utilizada inicialmente.
20. O a la tensión que se desea para el coloreado. Esto se aplica también al inicio del coloreado y a la posterior alimentación de otra tensión alterna distinta de la utilizada inicialmente.

Otra mejora del poder de deposición de la disolución de coloreado utilizada según la presente invención puede lograrse por incorporación de material que sirve como agente complejante o secuestrante del ión metálico colorean-
25. Otra mejora del poder de deposición de la disolución de coloreado utilizada según la presente invención puede lograrse por incorporación de material que sirve como agente complejante o secuestrante del ión metálico colorean-

- te. Aunque el mecanismo de esta ulterior mejora no se comprende totalmente, se ha hallado que la adición de pequeñas cantidades, del orden de 5×10^{-5} a 5×10^{-3} gramos/litro, de por ejemplo una combinación de beta-naftol y gelatina en
5. una relación de unos 2:1 de naftol a gelatina o 4:4 de di(di-metilamino)difenilmetano al baño coloreante proporciona baños coloreantes aún mejores.

- Los siguientes ejemplos ilustrarán el nuevo procedimiento de esta invención.
- 10.

EJEMPLO 1

- Se anodiza un artículo de aluminio durante 24
15. minutos a 65°F (aprox., 18°C) en un baño anodizante a pH 1,5 y que tiene la siguiente composición:

	Acido sulfúrico	15% en peso
	Acido glicólico	1% en volumen
20.	Glicerol	1% en volumen

- con una densidad de corriente constante de unos 24 amperios/
- pie cuadrado y una tensión continua que asciende a unos
- 20 voltios. Se obtiene un recubrimiento anódico de unas
25. 0,8 milésimas de pulgada. El artículo de aluminio anodizado se conecta eléctricamente con un contraelectrodo de estaño en un electrolito acuoso que contiene 2% en peso de sulfato

- estannoso y unos 50 ml de ácido sulfúrico concentrado por litro, se alimenta una corriente alterna a 5-8 voltios a los electrodos a temperatura ambiente durante un período que oscila entre 5 y 15 minutos y la densidad de corriente se hace variar desde 0,2 a 0,8 A/dm². Se obtienen tonos bronce o color negro muy atractivos sobre los artículos de aluminio, según la duración de la alimentación de corriente alterna.

10.

EJEMPLO 2

- Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que se obtiene un color de rojo profundo a negro, según la duración, utilizando sulfato de cobre en vez de sulfato de estaño, un pH de 4,0 y un contraelectrodo de grafito.

20.

EJEMPLO 3

- Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con la excepción de que se obtienen tonos de bronce a negro utilizando sulfato de cobalto como sal.

25.

EJEMPLO 4

- Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 con la excepción de que se obtienen tonos bronce utilizando sulfato de níquel como sal y un contraelectrodo de níquel.

EJEMPLO 5

Se anodizó un artículo de aluminio según las técnicas normales de anodizado utilizando una densidad de corriente de 24 amperios/pie cuadrado y un baño de electrolito que contenía 20 por ciento en peso de ácido sulfúrico y 8 gramos/litro de ácido oxálico. La temperatura utilizada oscilaba entre 18 y 21°C y el artículo de aluminio resultante tenía una capa anodizada de 25 micras. El producto resultante no era adecuado para la coloración debido al hecho de que era de color obscuro.

Como es obvio del anterior experimento, la disolución de anodizado utilizada era distinta de la de la presente invención.

EJEMPLO 6

Se anodizó un artículo de aluminio utilizando una disolución que comprendía 18 por ciento en peso de ácido sulfúrico, 1% de ácido glicólico y 1% de glicerol. El anodizado se realizó a una densidad de corriente de 36 amperios/pie cuadrado y a una temperatura de unos 19,5°C. Después de 13 minutos se obtuvo una capa anodizada de unas 0,83 milésimas de pulgada.

El artículo anodizado de aluminio se coloreó entonces electrolíticamente sumergiéndolo en un baño que compren-

- día 25 gramos/litro de ácido sulfúrico, 22 gramos/litro de ácido sulfónico, 25 gramos/litro de sulfato de estaño, 5 gramos/litro de sulfato de aluminio, 0,2 gramo/litro de beta-naftol y 0,4 gramo de gelatina por litro. Se realizó
5. el coloreado electrolítico aplicando corriente alterna a través del electrolito a una tensión de 8 voltios durante tres minutos. Entonces se aplicó corriente alterna de media onda durante tres minutos.
10. Se obtuvo un artículo de aluminio que tenía un color negruzco.

EJEMPLO 7

15. Se anodizó un artículo de aluminio utilizando la disolución de electrolito del Ejemplo 2 con una densidad de corriente de -40 amperios/pie cuadrado a una temperatura de 20°C.
20. El artículo anodizado que se obtuvo se coloreó después electrolíticamente según las técnicas de la patente US 3.669.856. Ello originó un artículo que tenía un mal color.

25. EJEMPLO 8

Se anodizó un artículo de aluminio utilizando la disolución de anodizado indicada en el Ejemplo 2 a una

temperatura de 20°C y con una densidad de corriente de 48 amperios/pie cuadrado. El anodizado se realizó hasta que se obtuvo una capa anodizada que tenía un espesor de unas 1,65 milésimas de pulgada. El subsiguiente anodizado de color de este material según las técnicas de esta invención originó el descascarillado de la película anódica.

Es evidente que el espesor de la capa anodizada obtenida durante la etapa de anodizado era simplemente demasiado grande para producir el producto satisfactorio deseado por medio de las técnicas de esta invención.

EJEMPLO 9

Se anodizó un artículo de aluminio utilizando la disolución de electrolito del Ejemplo 2 a una temperatura de 21°C hasta que se obtuvo una capa anodizada que tenía un espesor de unas 0,8 milésimas de pulgada.

Este material se coloreó entonces electrolíticamente utilizando las técnicas de la patente US 3.669.856 y la disolución de color del Ejemplo 2. Se aplicó corriente alterna durante 1,5 minutos y después se aplicó durante medio minuto una corriente alterna de semionda. El material resultante se coloreó satisfactoriamente y fue capaz de ser utilizado como material arquitectónico.

EJEMPLO 10

- Se anodizó un artículo de aluminio utilizando la disolución electrolítica del Ejemplo 2 a una temperatura de 20°C durante seis minutos a fin de obtener un artículo que tenía un espesor de aproximadamente 0,4 milésimas de pulgada. Este material se coloreó entonces electrolíticamente utilizando la disolución del Ejemplo 2 haciendo pasar corriente alterna normal entre el artículo de aluminio y un contraelectrodo durante dos minutos, después de lo cual se aplicó durante 1 minuto una corriente alterna que tenía una semionda menos que era asimétrica.

- Se obtuvo un color negro muy aceptable. Dese observarse que las técnicas normales de anodizado no hubieran podido obtener color en una película anódica tan delgada.

EJEMPLO 11

- Se anodizó un artículo de aluminio utilizando la disolución del Ejemplo 2 a una temperatura de 20°C, con una densidad de corriente de 36 amperios/pie cuadrado, a fin de obtener un material que tenía un espesor de 1,1 milésimas de pulgada. Después, el material se anodizó para el color utilizando la disolución de estaño indicada en el Ejemplo 2 y la técnica de la patente US 3.669.856. Se aplicó corriente alterna durante 1,5 minutos a lo que siguió media

onda durante un minuto. Se obtuvo un artículo coloreado perfectamente aceptable.

EJEMPLO 12

5.

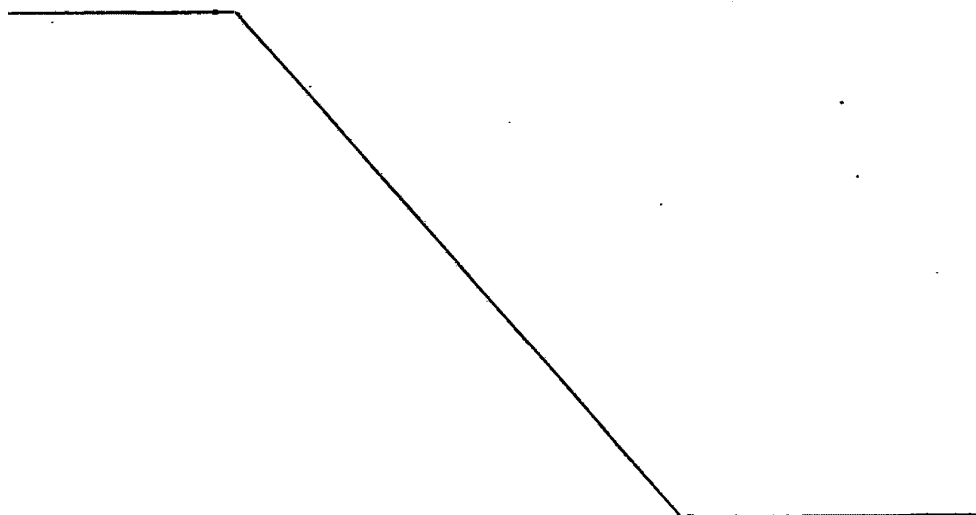
Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 con la excepción de que después de que el producto pasara a un color bronce se sumergió en un ácido oxidante, preferentemente ácido nítrico a 20-30 volúmenes %, a temperatura ambiente, lo que originó un color champaña uniforme. Este color es prácticamente imposible de producir de manera uniforme por medio de otros procedimientos conocidos.

10.

15.

La deseable dureza de los recubrimientos preparados según la invención es demostrada por la alta densidad del recubrimiento. Por ejemplo, se prepararon cuatro muestras utilizando aleación 6063 y el procedimiento del Ejemplo 5 excepto que los tiempos de corriente en el baño de coloración se variaron como sigue, con los siguientes resultados:

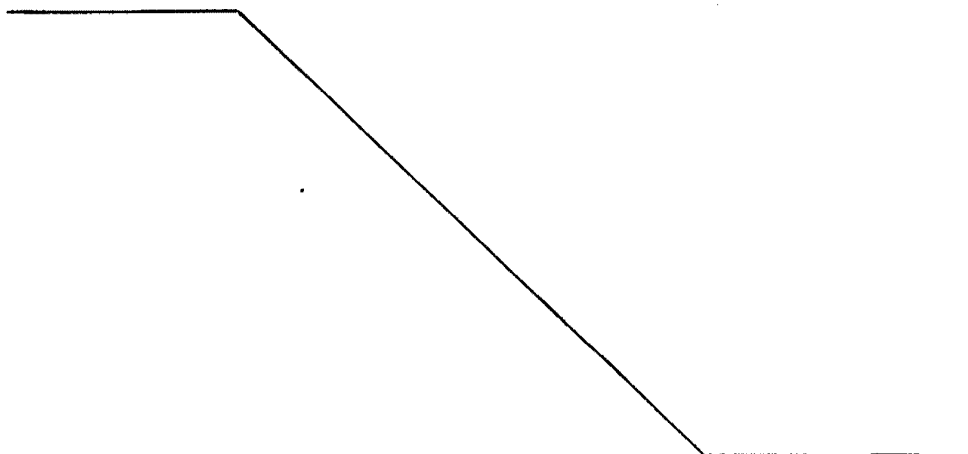
20.



Muestra	Color	Corriente al-terna minutos	Corriente 1/2 onda minutos	Espesor de recubrimiento milésimas de pulgada	Peso del recubrimiento g/pulgada ²	
5.						
A	Bronce Claro	2	0	0,84	68	
B	Bronce Medio	3	0	0,75	70	
10.	C	Bronce Oscuro	3	1,5	0,83	90
D	Negro	3	4	0,86	138	

15. Se comprenderá fácilmente que la descripción presente sirve sólo a fines de ilustración y que el alcance de la invención sólo está limitado por las reivindicaciones anexas.

20. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen.



R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1.- Procedimiento para la producción de recubrimientos protectores coloreados sobre artículos de aluminio o aleaciones de aluminio, caracterizado porque, anodizándose primero el artículo y haciéndose pasar después una corriente alterna entre el artículo anodizado y un contraelectrodo sumergido en un baño acuoso ácido que contiene sales de metales capaces de colorear la capa anodizada, el artículo se
5. anodiza en un electrolito que comprende de 12 a 24 por ciento en peso de ácido sulfúrico, de 1 a 4 por ciento en volumen de alcohol polihídrico de 3 a 6 átomos de carbono y de 1 a 4 por ciento en volumen de un ácido carboxílico orgánico que contiene por lo menos un grupo reactivo en la posición
10. alfa, a una temperatura de 18-30°C (65-85°F) y a una densidad de corriente de 2,6-3,9 A/dm² (24-36 amperios/pie cuadrado), de modo que se obtenga una capa anodizada de 5 a 28 μm (0,2 a 1,1 milésimas de pulgada).
- 15.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el anodizado se realiza a una temperatura de entre 20 y 24°C (68 y 75°F).
25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido carboxílico orgánico es ácido glicólico o ácido láctico.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,

caracterizado porque el alcohol polihídrico es glicerol.

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el baño contiene 1-2 % en volumen de glicerol y 1-2% en volumen de ácido glicólico.
- 5.

- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal metálica capaz de colorear es una sal de estaño.
- 10.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal metálica capaz de colorear es una sal de níquel.

- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal metálica capaz de colorear es una sal de cobre.
- 15.

- 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal metálica capaz de colorear es una sal de cobalto.
- 20.

- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la sal metálica es un sulfato.
- 25.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la corriente alter-

na comprende una tensión de asimetría controlada.

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque inicialmente se hace pasar una tensión simétricamente alterna a la que sigue la tensión asimétricamente alterna.

10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el color en un recubrimiento coloreado ya aplicado se corrige por inversión de la polaridad del baño de coloración.

15. 14.- Procedimiento según la reivindicación 11, 12 ó 13, caracterizado porque el baño de coloración ácido acuoso incluye también un agente secuestrante de las sales metálicas.

20. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el agente secuestrante comprende una mezcla de beta-naftol y gelatina o de 4,4-bis(dimetilamino)-difenilmetano.

25. 16.- Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque el agente secuestrante se utiliza a una concentración de entre 5×10^{-5} a 5×10^{-3} gramos/litro de baño.

17.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RECUBRI-

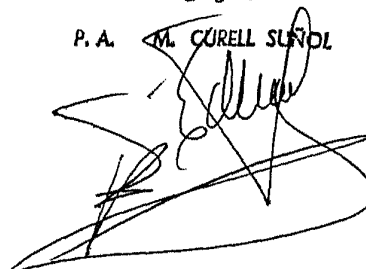


MIENTOS PROTECTORES COLOREADOS SOBRE ARTICULOS DE ALUMINIO
O ALEACIONES DE ALUMINIO".

Todo ello conforme se describe y reivindica en
la presente memoria que consta de veintiocho hojas, foliadas
5. y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 23 JUN. 1979

P. A. M. CORELL SUÑOL



maf.