

MÉTODO DE COLORACIÓN ESTRUCTURAL DE ALUMINIO ANODIZADO POR FORMACIÓN DE CRISTALES FOTÓNICOS MEDIANTE PULSOS DE CORRIENTE

Área de la Invención

La presente invención se refiere al área de coloración estructural de un sustrato y más específicamente a la coloración estructural de un sustrato de aluminio mediante la formación de cristales fotónicos unidimensionales a través de una anodización por pulsos.

Antecedentes de la Invención

La coloración del aluminio por medio del anodizado es ampliamente utilizada en aplicaciones tanto de índole estructural, perfilaria, y hasta en objetos de diseño.

El anodizado es un proceso de oxidación electroquímica superficial que se realiza mediante una electrólisis en un medio ácido utilizando como ánodo el metal a anodizar. En el caso del aluminio, cuando el proceso se realiza utilizando ácido sulfúrico como electrolito, el óxido generado adquiere una estructura nanoporosa. Esta estructura nanoporosa presenta poros de geometría cilíndrica cuyo tamaño de sección depende de las densidades de corriente y tiempos de aplicación.

En la actualidad, las técnicas para dar color a estos aluminios anodizados se basan principalmente en dos tecnologías:

1. Coloración por pigmentación
2. Electrocolor por electrodeposición de metales

En la coloración por pigmentación, los pigmentos (como por ejemplo anilinas) difunden hacia el interior de los poros de la alúmina brindándole así el color deseado.

Por otro lado, en la coloración por electrocolor, los metales son electrodepositados en el fondo de los poros, y el tono del color final, producido por interferencia de la luz reflejada en el aluminio de base y en el metal depositado, depende de la cantidad de dicho metal depositado. Poca cantidad de metales electrodepositados producen colores claros y mayor cantidad producen colores oscuros.

No obstante, se ha informado una tercera técnica de coloración estructural de aluminio obtenido por anodizado mediante pulsos de corriente generando estructuras conocidas como “cristales fotónicos”. La presente solicitud incorpora notables innovaciones y mejoras a estos métodos. A diferencia de las técnicas por pigmentación o electrocolor por electro-deposición de metales, esta técnica no requiere del uso de aditivos para obtener color, ya que el mismo surge de la interacción de la luz con la estructura de los cristales fotónicos, también denominada “estructura fotónica”. En dicha estructura se modula el índice de refracción por diferencia de porosidad en al menos dos capas alternadas repetitivas. Los cristales fotónicos, por ejemplo cristales fotónicos unidimensionales o 1D, son estructuras con propiedades estructurales y constitutivas (períodos espaciales e índices de refracción) periódicas que modifican la propagación de luz incidente en la estructura, generando un fenómeno de interferencia destructiva para un determinado intervalo de longitudes de onda, o más específicamente, colores. La reflectividad en este intervalo de longitudes de onda se maximiza, generando así una banda prohibida del cristal fotónico (BPCF).

Debido a este principio, el color que se obtiene presenta mayor brillo a un menor costo. Esta técnica presenta una marcada diferencia en la gama de colores que se pueden obtener en comparación con la electrodeposición de metales (electrocolor), la cual suele resultar en colores opacos en la gama de los tonos pardos/dorados.

Estos materiales coloreados por coloración estructural tienen diversas aplicaciones en optoelectrónica, sensores de líquidos y gases, y redes de difracción, pantallas planas, etc. Cuando el anodizado de aluminio se realiza por pulsos de corriente variable se obtiene una estructura de estas características, coloreando así el material en el espectro visible.

Adicionalmente, la interferencia de la luz que se refleja de la estructura fotónica puede producir colores que varían según el ángulo de observación. Éste fenómeno se debe a la diferencia de caminos ópticos que recorre la luz al desplazarse en diferentes ángulos a través del material. A medida que el ángulo del haz de luz aumenta, respecto a la normal de la superficie, la banda prohibida del cristal fotónico (BPCF) se desplaza hacia longitudes de onda menores, alterando el color observado. Esto se puede entender como un corrimiento hacia el color azul a medida que el ángulo del haz de luz aumenta.

Esta propiedad es difícil de obtener mediante otros métodos de coloración y son decorativamente atractivas, especialmente en aplicaciones de diseño como marcos de anteojos, porta tarjetas, aplicaciones en envases en aerosol, etc.

Los métodos para obtener una coloración estructural de este tipo en sustratos de aluminio son conocidos en el arte. El documento científico "*Structural coloring of aluminum*" publicado por Elsevier en el año 2011, a nombre de LiuYisen, Chang Yi, LingZhiyuan, HuXing, y Li Yi, divulga un procedimiento para la coloración estructural de un sustrato de aluminio mediante una anodización por pulsos. En éste proceso, se anodiza el sustrato con una densidad de corriente constante seguido de

una anodización por pulsos dentro de un medio ácido, en donde el tiempo de cada pulso es linealmente variable en el tiempo. La coloración estructural obtenida sobre el sustrato de aluminio depende del ángulo de observación. No obstante, los tiempos de cada pulso y la cantidad de pulsos necesarios para obtener un color determinado con éste método son muy elevados, insumiendo entre 28 y 43 horas para colorear un artículo, según el color deseado. Adicionalmente, para evitar distorsiones del color obtenido debido a variaciones en el espesor e índice de refracción de las capas fotónicas por el ataque ácido del medio, el método requiere un sistema de compensación que regula el tiempo de cada pulso en función de la profundidad del anodizado. Por último, el método requiere el uso de aluminio de alta pureza (99,99%). Estas particularidades limitan la aplicabilidad industrial y elevan el costo del método.

La solicitud de patente estadounidense US 2013/0299353 A1 a nombre de Catcher Technology Co., Ltd., publicada el 14/11/2013 divulga un método para obtener coloración estructural sobre un sustrato de aluminio cuyo color observado depende del ángulo del observador. No obstante, dicha solicitud no divulga una relación directa entre la formación de una estructura fotónica y el color obtenido, ni la nitidez del color resultante. Adicionalmente, dicho método no utiliza una estructura fotónica multicapa.

Existe entonces la necesidad de un proceso para la coloración estructural de un sustrato de aluminio que produzca un color brillante y nítido, con color variable en función del ángulo de observación, y que pueda ser llevado a escala industrial utilizando materiales comercialmente disponibles y con un menor tiempo de aplicación requerido.

Breve descripción de la invención

Es entonces un objeto de la presente invención proveer un método para la coloración estructural de un sustrato de aluminio de grado de pureza industrial

mediante la formación de una estructura fotónica unidimensional multicapa a través de una anodización por corriente en pulsos y posterior electrodeposición de un metal como el níquel para obtener una coloración brillante y nítida que depende del ángulo de observación. El método de coloración de la presente invención requiere un tiempo de proceso relativamente breve y no requiere métodos compensatorios o ajustes complejos.

Así, la presente invención provee un método rápido y económico para producir una nítida coloración estructural en un sustrato de aluminio que comprende la formación de una estructura de cristales fotónicos unidimensionales en dicho sustrato de aluminio, el cual provee coloración mediante interferencia de luz sin necesitar pigmentos, y que utiliza materiales y baños electrolíticos de grado comerciales.

Más específicamente, el método de coloración estructural de aluminio anodizado de la presente invención comprende las etapas de:

- un primer proceso de anodización a potencial constante, para formar una capa protectora transparente,
- un segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos, para formar una nanoestructura fotónica,
- un tercer proceso de electrodeposición de un metal, tal como estaño, níquel, cobalto, cobre, etc. en el fondo de los nanoporos;

en donde el perfil de los pulsos periódicos utilizados para el segundo proceso de anodización está conformado como un perfil de densidad de corriente rectangular, formado por un primer valor de densidad de corriente máxima ($I_{\max}$), aplicado durante un tiempo de densidad de corriente máxima ($t_{\max}$), seguido de un segundo valor de densidad de corriente mínima ($I_{\min}$), aplicado durante un tiempo de

densidad de corriente mínima ($t_{\min}$), en donde el tiempo de densidad de corriente máxima y el tiempo de densidad de corriente mínima determinan el color obtenido.

En una realización preferida de la presente invención, la densidad de corriente máxima $I_{\max}$ corresponde a valores entre 20-70 mA/cm² y la densidad de corriente mínima $I_{\min}$ corresponde a valores entre 2-40 mA/cm².

En una realización preferida de la presente invención, el segundo proceso de anodizado utiliza una cantidad de pulsos no menor a 30 pulsos periódicos.

En otra realización preferida de la presente invención, el sustrato de aluminio es una aleación comercial.

En aún otra realización preferida de la presente invención, el primer proceso de anodización a potencial constante se realiza entre 10-25 V, durante 5-30 min.

En una realización preferida de la presente invención, el baño electrolítico del primer proceso de anodización a potencial constante comprende un ácido seleccionado de ácido sulfúrico, fosfórico u oxálico con una concentración entre 5-25% p/v.

En una realización preferida de la presente invención, el baño electrolítico del segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos utiliza el mismo baño electrolítico que el primer proceso de anodización a potencial constante.

En una realización preferida de la presente invención, el metal electrodepositado durante el tercer proceso de electrodeposición de un metal es níquel.

En una realización preferida de la presente invención, el tercer proceso de electrodeposición de un metal se realiza utilizando soluciones concentradas de sales del mismo, tal como sales de estaño, níquel, cobalto, cobre, etc.

En una realización preferida de la presente invención, el tercer proceso de electrodeposición de un metal es una electrodeposición por ciclos de corriente.

En una realización preferida de la presente invención, para la electrodeposición del metal se utilizan entre 250 y 1000 ciclos de corriente cuyo perfil de densidad de corriente es del tipo rectangular y comprende:

- una densidad de corriente de reposo nula I_{rep} durante un tiempo de reposo t_{rep} , entre 25-100 ms,
- un valor de densidad de corriente de despolarización negativa I_{despol} entre 0,01-0,05 mA/cm² durante un tiempo de despolarización t_{despol} de 1-15 ms,
- un valor de densidad de corriente de deposición positiva I_{depos} de 0,01-0,05 mA/cm² durante un tiempo de deposición t_{depos} de 5-20 ms, y
- una densidad de corriente de reposo nula I_{rep} durante un tiempo de reposo t_{rep} entre 25-100 ms.

En una realización preferida de la presente invención, previamente al primer proceso de anodización a potencial constante, el sustrato de aluminio es sometido a un lavado con acetona o agua y posteriormente secado con una corriente de nitrógeno o aire seco.

En una realización preferida de la presente invención, previamente al segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos, el sustrato de aluminio es sometido a un lavado con agua desionizada.

En una realización preferida de la presente invención, posteriormente a la electrodeposición del metal, el sustrato de aluminio es sometido a un lavado con agua desionizada y posteriormente secado con una corriente de nitrógeno o aire seco.

En una realización más preferida de la presente invención, el color deseado se obtiene fijando el tiempo de densidad de corriente máxima y regulando el tiempo de densidad de corriente mínima en el segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos.

En una realización más preferida de la presente invención, el color deseado se obtiene fijando el tiempo de densidad de corriente mínima y regulando el tiempo de densidad de corriente máxima en el segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la nanoestructura multicapa fotónica producida por el método de coloración estructural de la presente invención.

La Figura 2 ilustra un ejemplo de perfil de pulso de densidad de corriente para la anodización por corriente en forma de pulsos periódicos de acuerdo con el método de coloración estructural de la presente invención.

La Figura 3 ilustra un ejemplo de perfil de pulso de densidad de corriente para la electrodeposición de metal por ciclos de corriente de acuerdo con el método de coloración estructural de la presente invención.

La Figura 4 muestra la variación del color obtenido en función del espesor de una de las capas del cristal fotónico de la estructura fotónica y del ángulo de observación según un ensayo del método de coloración estructural de la presente invención.

Las Figura 5a y 5b ilustran los espectros de reflectancia difusa de las estructuras fotónicas de los colores obtenidos según el método de coloración estructural de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El método de coloración estructural de la presente invención se describe en detalle a continuación haciendo referencia a los dibujos que la acompañan.

El método de coloración estructural de la presente invención es un método para obtener la formación controlada de una estructura de cristales fotónicos unidimensionales sobre un sustrato de aluminio. El objeto de esta estructura fotónica es la de obtener una coloración sin pigmentación que presenta un color variable en función del ángulo del observador.

El objetivo del método de la presente invención, que se detalla más adelante, es la obtención de una estructura de coloración como se ilustra a modo de ejemplo en la figura 1, donde dicha estructura comprende:

1. Una capa protectora transparente

La función de esta capa protectora es la de evitar la disolución de las primeras capas de la estructura fotónica en el momento del anodizado por corriente en forma de pulsos periódicos; ya que la alúmina es soluble en ácido sulfúrico. Esta capa protectora no modifica los colores generados por la estructura fotónica, ya que está formada de modo que su espesor no interfiere con las longitudes de onda reflejadas por el cristal fotónico. El tamaño de las secciones de los poros de esta capa protectora varía entre 13 y 50 nm.

2. Una estructura fotónica.

La estructura fotónica propiamente dicha es una capa porosa periódica unidimensional, producto de un proceso de anodización, que define el color final del sustrato. En el método de coloración de la presente invención, la estructura fotónica se obtiene mediante la anodización del sustrato de aluminio con una corriente por pulsos periódicos, lo que es decir, con una corriente que varía periódicamente entre una densidad de corriente máxima y una densidad de corriente mínima. Dicho proceso de anodización con corriente por pulsos produce una nanoestructura fotónica que consta de una pluralidad de capas porosas nanométricas dispuestas una sobre la otra, correspondiente a los pulsos de anodización. Como se mencionara anteriormente, este tipo de estructuras se conocen en el arte como cristales fotónicos unidimensionales.

El color final obtenido depende del índice de refracción y el espesor de cada capa. Estos dos parámetros de formación de la estructura se pueden ajustar mediante el control de la densidad de las corrientes máximas y mínimas en los pulsos de anodización y del tiempo de aplicación de dichas corrientes máximas y para así obtener el color deseado.

3. Un Fondo oscuro metálico

En la última etapa de la fabricación de la capa de coloración, se realiza una electrodeposición de un metal, preferiblemente níquel, para brindarle a la estructura un fondo oscuro. Dicho fondo oscuro, en conjunción con la estructura fotónica permite obtener un color de mayor brillo. Este principio se basa en que la luz que se refleja de la estructura no sólo se corresponde con la luz reflejada por la banda prohibida del cristal fotónico (BPCF) sino por luz espuria proveniente de la reflexión en el aluminio, lo cual altera el color final del sustrato. El fondo oscuro producto de la

electrodeposición de metal absorbe las longitudes de onda de estas reflexiones indeseadas, permitiendo obtener un color más definido y de mayor brillo.

Ejemplo de Realización

Para producir esta estructura de coloración, formada por la capa protectora, la estructura fotónica y el fondo oscuro de metal, en una forma de realización de la presente invención a modo de ejemplo el método de coloración estructural de la presente invención comprende las etapas de:

1. Un primer lavado y desengrasado de la superficie a colorear,
2. Un primer proceso de anodización a potencial constante para formar la capa protectora,
3. Un segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos para formar la nanoestructura fotónica,
4. Un segundo lavado de la superficie,
5. Una electrodeposición de metal, y
6. Un tercer lavado.

Dichas etapas se describen en detalle a continuación.

1- Primer lavado

El sustrato a ser coloreado es lavado y desengrasado mediante un baño de acetona y posteriormente secado en una corriente de nitrógeno o aire seco.

2- Primer proceso de anodización – formación de la capa Protectora Transparente

La capa protectora se forma mediante el anodizado del sustrato de aluminio con corriente continua. Este proceso de anodización típicamente se realiza

manteniendo un potencial constante (10-25 V) durante un tiempo predefinido, (5-30 min) en una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 5-25% m/V.

3- Segundo proceso de anodización – formación de la estructura fotónica

La nanoestructura fotónica es la capa de material que brinda el color estructural al sustrato de aluminio. Dicha estructura se forma mediante la anodización del sustrato de aluminio mediante una corriente en forma de pulsos periódicos. Este proceso de anodización se realiza mediante la aplicación de numerosos pulsos de corriente, preferiblemente más de 30, en el mismo baño electrolítico utilizado en la etapa anterior. Se entiende por “pulso” de corriente al perfil rectangular de densidad de corriente formado por un valor pico, $I_{\max}$, seguido de un valor de corriente mínimo o valle, $I_{\min}$, comúnmente con mayor tiempo de aplicación que el valor máximo. El color obtenido dependerá de la densidad de corriente máxima y mínima de cada pulso y del tiempo de aplicación de cada una. En el método de coloración estructural de la presente invención, se establece un perfil rectangular de pulso de densidad de corriente que consta de un valor de densidad de corriente máxima constante positiva de entre 20-70 mA/cm², aplicada durante un tiempo de densidad de corriente máxima, seguido de un valor de densidad de corriente mínima positiva de entre 2-40 mA/cm², aplicada durante un tiempo de densidad de corriente mínima, como se observa en el esquema en la Figura 2. Variando el tiempo de aplicación de estas densidades de corriente en relación una a la otra se pueden obtener diferentes colores en la superficie.

En éste método, la cantidad de pulsos no afecta el color obtenido, sino la reflectividad del cristal fotónico en la zona de la banda prohibida del cristal fotónico (BPCF).

4- Segundo lavado

Antes de la etapa de electrodeposición de metal, el sustrato es lavado con agua desionizada.

5- Electrodeposición de metal

El sustrato de aluminio es sometido a una electrodeposición de un metal tal como níquel, estaño, cobalto o cobre con una corriente por ciclos. Dicha electrodeposición de metal se realiza aplicando preferiblemente entre 250-1000 ciclos de corriente según el perfil de densidad de corriente ilustrado en la Figura 3. Preferiblemente, el metal electrodepositado es níquel.

6- Tercer lavado

Finalizando el proceso de coloración, el sustrato es lavado nuevamente con agua desionizada y secado con una corriente de nitrógeno o aire seco.

La nanoestructura resultante se ilustra en la Figura 1 típicamente con espesores micrométricos y resulta en una coloración estructural, brillante y nítida, cuyo color varía según el ángulo de observación. El tiempo total de aplicación del método es de aproximadamente 30 minutos, a diferencia de las técnicas conocidas en el arte, cuyos procesos pueden tardar varias horas, lo cual brinda una gran economía de recursos con la consiguiente reducción de costos.

Para obtener diversos colores, resulta necesario modificar alguno de los parámetros que definen el color a obtener, es decir el índice de refracción y el espesor de las capas de la estructura fotónica. La variación de la densidad de corriente aplicada modifica ambos parámetros, mientras que el tiempo modifica principalmente al espesor. Debido a estas relaciones, resulta sustancialmente más simple modificar solo el tiempo de aplicación de la corriente y mantener las densidades de corrientes máximas y mínimas en respectivos valores fijos.

Más específicamente, se fijan los valores de densidad de corriente máxima y mínima ($I_{\max}$, $I_{\min}$), se fija el tiempo de aplicación de una de la densidad de corriente máxima o la densidad de corriente mínima y se sintonizan los diversos colores variando el tiempo de aplicación de la otra. En consecuencia, se logra sintetizar diferentes nanoestructuras que reflejan colores en todo el espectro visible.

Este tipo de control del color obtenido es sencillo de implementar y no requiere ningún sistema sofisticado de control o compensación, y no requiere ningún ajuste durante el proceso de anodizado.

Ejemplo de Obtención de Colores Específicos

Se realizaron una serie de ensayos utilizando esta metodología de sintonización de colores, en donde se fija el tiempo de aplicación de una de las corrientes máximas o mínimas y se varía el tiempo de aplicación de la otra. Para estos ensayos se utilizaron muestras de 50 x 28 x 2 mm de aluminio 6061 de uso industrial, con una pureza de entre 95,85 y 98,61% aproximadamente. El baño electrolítico corresponde a una solución de ácido sulfúrico en una concentración entre 5-25% p/v y se utilizó como fuente un potencióstato Autolab PGSTAT30.

El uso de aluminio de grado industrial, equipo de potencia sencillo, baños comercialmente disponibles y el reducido tiempo total del proceso minimizan sustancialmente el costo de aplicación del mismo su aplicación industrial, tanto a pequeña como a gran escala.

Se obtuvieron colores por reflexión en las tonalidades del violeta, azul, verde, naranja, marrón o castaño, etc. variando los tiempos de los pulsos de $I_{\max}$ y de $I_{\min}$ entre 5 y 50 segundos. En cada caso se puede fijar el tiempo $t_{\max}$, por ej. en 5 segundos y variar el tiempo $t_{\min}$ entre 5 y 50 segundos. Por otro lado, en una segunda

realización del método, se fija el tiempo de aplicación de la densidad de corriente mínima $I_{\min}$ en 20 segundos y se varía el tiempo de aplicación de la corriente máxima $I_{\max}$ para obtener el color deseado.

Puede apreciarse que el color que se obtiene es variable según el ángulo de observación tal como se observa en la Figura 4. Como se mencionara anteriormente, el cambio de color con el ángulo es una propiedad característica de los cristales fotónicos, debida a la diferencia de caminos ópticos que recorre la luz al desplazarse en diferentes ángulos a través del material. A medida que el ángulo del haz de luz aumenta, respecto a la normal, el hueco de banda fotónico se desplaza hacia longitudes de onda menores, lo que es decir, corrimiento del color hacia el azul.

Para determinar las longitudes de onda a la que corresponde cada uno de los colores obtenidos, se realizaron espectros de reflectancia difusa de los estructuras fotónicas como se observa en las Figuras 5a y 5b. En dichas figuras se muestran bandas prohibidas correspondientes a cada color. Se observa que resulta factible obtener fácilmente sustratos de alúmina sobre aluminio de colores a lo largo de todo el espectro visible, lo cual da lugar al diseño de estructuras con una gran variedad de colores y de tamaños variables.

Reivindicaciones

1. Un método de coloración estructural de aluminio anodizado por pulsos periódicos para colorear un sustrato de aluminio, caracterizado porque comprende las etapas de

- un primer proceso de anodización a potencial constante, para formar una capa protectora transparente,
- un segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos, para formar una nanoestructura fotónica,
- un tercer proceso de electrodeposición de un metal, tal como estaño, níquel, cobalto y cobre, en el fondo de los nanoporos,

en donde el perfil de los pulsos periódicos utilizados para el segundo proceso de anodización está conformado como un perfil de densidad de corriente rectangular, formado por un primer valor de densidad de corriente máxima, aplicado durante un tiempo de densidad de corriente máxima, seguido de un segundo valor de densidad de corriente mínima, aplicado durante un tiempo de densidad de corriente mínima, en donde el tiempo de densidad de corriente máxima y el tiempo de densidad de corriente mínima determinan el color obtenido.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la densidad de corriente máxima es 20-70 mA/cm² y la densidad de corriente mínima es de 2-40 mA/cm².

3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos utiliza no menos de 30 pulsos periódicos.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato de aluminio es una aleación comercial.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer proceso de anodización a potencial constante se realiza a 10-25 Voltios durante 5-30 minutos.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño electrolítico del primer proceso de anodización a potencial constante comprende un ácido seleccionado de ácido sulfúrico, fosfórico u oxálico con una concentración entre 5-25% p/v.

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño electrolítico del segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulso periódicos utiliza el mismo baño que el primer proceso de anodización a potencial constante.

8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal electrodepositado durante el tercer proceso de electrodeposición de un metal es níquel.

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tercer proceso de electrodeposición de un metal se realiza utilizando soluciones concentradas de sales del mismo, tal como sales de estaño, níquel, cobalto, o cobre.

10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tercer proceso de electrodeposición de un metal es una electrodeposición por ciclos de corriente.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la electrodeposición del metal utiliza 250-1000 ciclos de corriente cuyo perfil de densidad de corriente es del tipo rectangular y comprende:

- una densidad de corriente de reposo nula I_{rep} durante un tiempo de reposo t_{rep} , entre 25-100 ms,
- un valor de densidad de corriente de despolarización negativa I_{despol} entre 0,01-0,05 mA/cm² durante un tiempo de despolarización t_{despol} de 1-15 ms,
- un valor de densidad de corriente de deposición positiva I_{depos} de 0,01-0,05 mA/cm² durante un tiempo de deposición t_{depos} de 5-20 ms, y
- una densidad de corriente de reposo nula I_{rep} durante un tiempo de reposo t_{rep} entre 25-100 ms.

12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque previamente al primer proceso de anodización a potencial constante, el sustrato de aluminio es sometido a un lavado con acetona o agua y posteriormente secado con una corriente de nitrógeno o aire seco.

13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque previamente al segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos, el sustrato de aluminio es sometido a un lavado con agua desionizada.

14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque posteriormente a la electrodeposición de metal, el sustrato de aluminio es sometido a un lavado con agua desionizada y posteriormente secado con una corriente de nitrógeno o aire seco.

15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el color deseado se obtiene fijando el tiempo de densidad de corriente máxima y regulando el tiempo de densidad de corriente mínima en el segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos.

16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el color deseado se obtiene fijando el tiempo de densidad de corriente mínima y regulando el tiempo de densidad de corriente máxima en el segundo proceso de anodización por corriente en forma de pulsos periódicos.

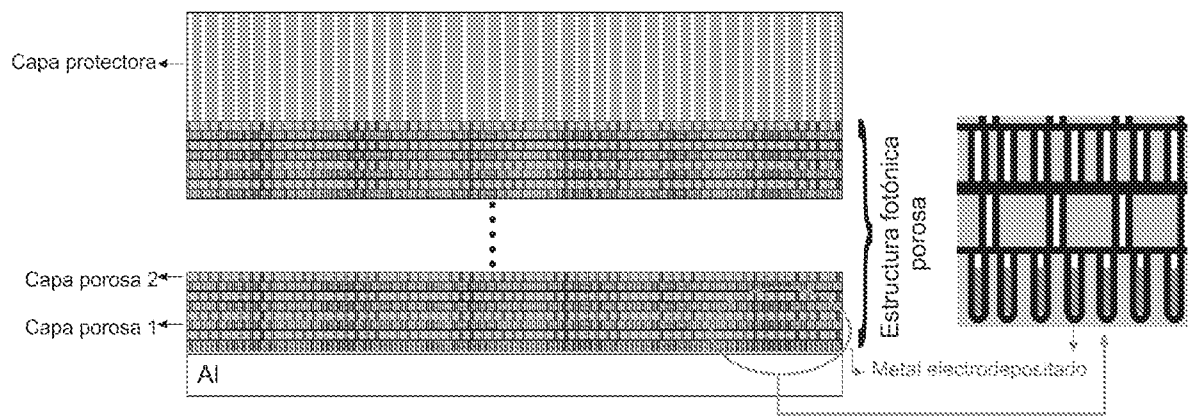


Fig. 1

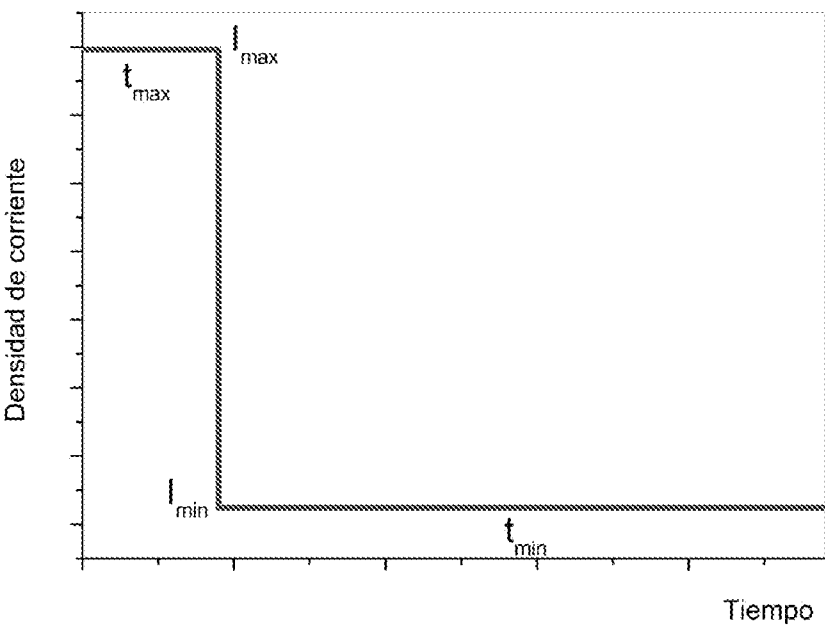


Fig. 2

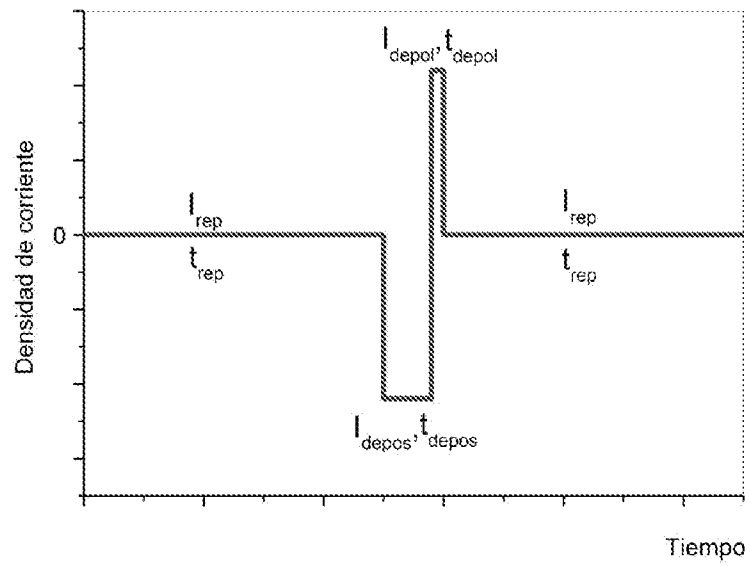


Fig. 3

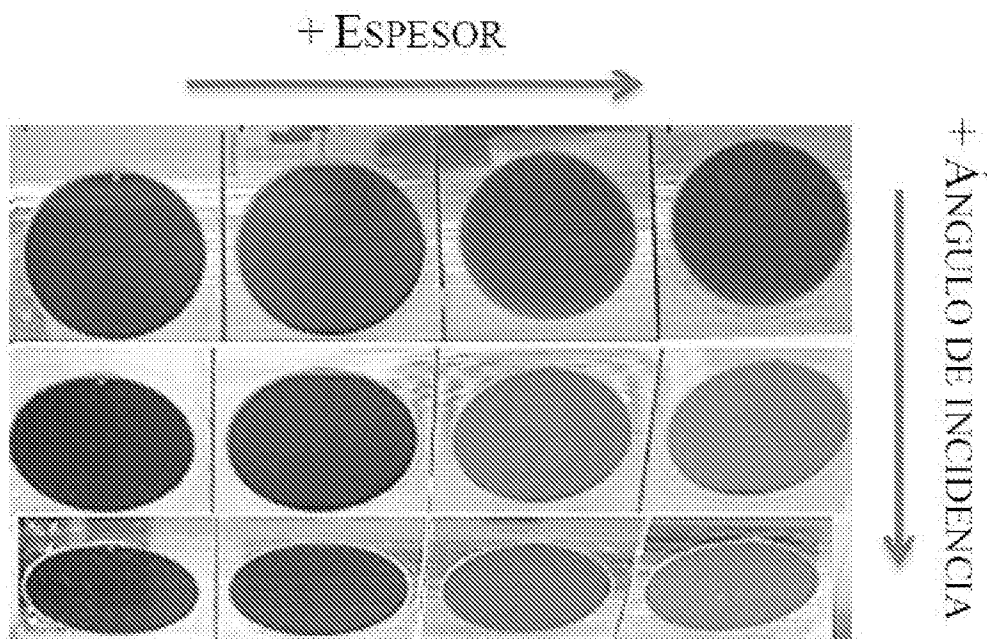


Figura 4

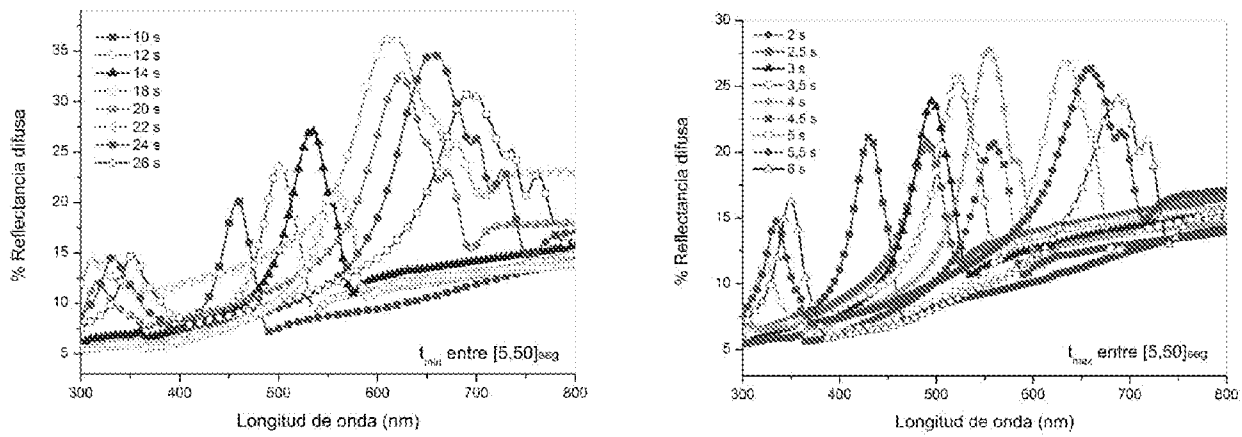


Fig. 5

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/054327

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C25D11/02 C25D11/08 C25D11/10 C25D11/12 C25D11/16
C25D11/20 C25D11/22 C25D11/14

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 3 892 636 A (KANEDA KAZUYOSHI ET AL) 1 Juli 1975 (01.07.1975) resumen; figura 2; ejemplos 1, 4 -----	1-14
Y	JP 3 101606 B2 (NIPPON LIGHT METAL CO; SHIN NIKKEI CO LTD) 23 Octubre 2000 (23.10.2000) párrafo [0001]; figuras 1-4; ejemplos 1, 2 párrafo [0006] párrafo [0014] párrafo [0016] ----- -/-	15,16

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		
	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
15 Diciembre 2016 (15.12.2016)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
22 Diciembre 2016 (22.12.2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado
Telias, Gabriela

N° de fax

N° de teléfono

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	CHEN YUTING ET AL: "On The Generation of Interferometric Colors in High Purity and Technical Grade Aluminum: An Alternative Green Process for Metal Finishing Industry", ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 174, 20 Junio 2015 (20.06.2015), páginas 672-681, XP029251053, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.06.066 Introducción Sección 2.2	15,16
A	----- MIRZAEI M ET AL: "Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum", VACUUM, vol. 99, 1 Enero 2014 (20.01.2014), páginas 277-283, XP028694784, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/J.VACUUM.2013.06.019 resumen; tabla 1 Introducción Procedimiento experimental -----	1-16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/054327

US 3892636	A	01-07-1975	AU	465572	B2	02-10-1975
			AU	5641373	A	05-12-1974
			CA	1059059	A	24-07-1979
			CH	581705	A5	15-11-1976
			DE	2328538	A1	20-12-1973
			GB	1438383	A	03-06-1976
			US	3892636	A	01-07-1975

JP 3101606	B2	23-10-2000	JP	3101606	B2	23-10-2000
			JP	H10317189	A	02-12-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/054327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25D11/02 C25D11/08 C25D11/10 C25D11/12 C25D11/16 C25D11/20 C25D11/22 C25D11/14 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 892 636 A (KANEDA KAZUYOSHI ET AL) 1 July 1975 (1975-07-01) abstract; figure 2; examples 1,4 -----	1-14
Y	JP 3 101606 B2 (NIPPON LIGHT METAL CO; SHIN NIKKEI CO LTD) 23 October 2000 (2000-10-23) paragraph [0001]; figures 1-4; examples 1,2 paragraph [0006] paragraph [0014] paragraph [0016] ----- -/-	15,16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 December 2016		Date of mailing of the international search report 22/12/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Talias, Gabriela

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/054327

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEN YUTING ET AL: "On The Generation of Interferometric Colors in High Purity and Technical Grade Aluminum: An Alternative Green Process for Metal Finishing Industry", ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 174, 20 June 2015 (2015-06-20), pages 672-681, XP029251053, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.06.066 Introduction Section 2.2	15,16
A	----- MIRZAEI M ET AL: "Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum", VACUUM, vol. 99, 1 January 2014 (2014-01-01), pages 277-283, XP028694784, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/J.VACUUM.2013.06.019 abstract; table 1 Introduction Experimental procedure -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2016/054327

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3892636	A	01-07-1975	AU 465572 B2	02-10-1975
			AU 5641373 A	05-12-1974
			CA 1059059 A	24-07-1979
			CH 581705 A5	15-11-1976
			DE 2328538 A1	20-12-1973
			GB 1438383 A	03-06-1976
			US 3892636 A	01-07-1975

JP 3101606	B2	23-10-2000	JP 3101606 B2	23-10-2000
			JP H10317189 A	02-12-1998
