

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 461 764

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 18898**

(54) Bain et procédé pour l'oxydation chimique de l'aluminium.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 23 F 7/06.

(22) Date de dépôt 23 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

(71) Déposant : POPESCU Francine, résidant en France.

(72) Invention de : Francine Popescu.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Ets Regal,
44, rue Gay-Lussac, 94430 Chennevières.

2461764

La présente invention concerne l'oxydation chimique, sans courant électrique, de l'aluminium et de ses alliages et, plus particulièrement, de nouvelles compositions pour les solutions d'oxydation chimique de l'aluminium.

5 L'oxydation chimique de l'aluminium est un procédé connu depuis longtemps et utilisé pour obtenir, à la surface des pièces traitées, des couches d'oxyde d'aluminium ayant des propriétés de protection anti-corrosive et des effets décoratifs.

10 On a ainsi proposé, comme bains d'oxydation chimique, des solutions aqueuses de carbonates alcalins avec des chromates (brevet allemand N° 423.758) ; des solutions de carbonates, chromates et sels de chrome (brevet anglais N° 441.083) ; des solutions alcalines de persulfates (brevet allemand N° 741.337) ; des solutions d'acide chromique contenant un ferricyanure alcalin (brevet américain N° 15 2,976,371) ; des solutions de carbonates, phosphates et ferricyanure (brevet américain N° 3,765,952).

20 L'application de ces solutions connues présente pourtant certains inconvénients, comme, dans certains cas, l'utilisation de températures élevées et de temps longs de traitement, l'obtention de couches d'oxyde opaques ou grises et sans pouvoir anti-corrosif élevé ou, enfin, la difficulté de colorer les couches obtenues en certaines couleurs foncées, comme le noir.

25 Par la présente invention, en cherchant d'autres systèmes d'oxydation de l'aluminium et en partant de l'observation que l'aluminium est souvent utilisé comme réducteur en chimie organique (Houben/Weyl - "Methoden der Organische Chemie" Vol. XI/1, 469, Thieme-Stuttgart), il a été trouvé qu'on peut obtenir des revêtements d'oxyde d'aluminium adhérents, transparents, résistant à la corrosion et pouvant être colorés, entrant les pièces en aluminium avec des 30 solutions aqueuses de composés organiques nitro-substitués, notamment de composés nitro-aromatiques.

35 L'utilisation de ces solutions pour l'oxydation chimique de l'aluminium permet d'éviter les inconvénients des procédés connus et de produire des revêtements très décoratifs et résistant à la corrosion.

Un grand nombre de composés organiques nitro-substitués peut être utilisé pour accomplir l'objet de cette invention. On peut définir les composés nitro-substitués, utilisables dans le cadre de cette invention, par la formule générale :

35

(I)

 $R_1 - NO_2$

dans laquelle R_1 représente un radical aromatique phényle, naphtyle, anthryle, ou un radical hétérocyclique pyridyle, furyle ou quinolyle, R_1 pouvant être non substitué ou, de préférence, substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi : hydroxy, carboxy, sulfoxy, 5 nitro, chloro, bromo, alkyle, alkoxy, hydroxyalkyle, carboxy-ester, amino, amido ou carbonyle. Le choix des substituants est dicté seulement par la solubilité dans l'eau du produit, dans les conditions de travail du bain d'oxydation, solubilité nécessaire pour un déroulement homogène du processus d'oxydation chimique.

10 Le Tableau 1 donne des exemples, non limitatifs, de composés de formule (I) pouvant être utilisés pour l'oxydation chimique de l'aluminium, selon cette invention.

TABLEAU 1 - COMPOSÉS NITRO-AROMATIQUES DE FORMULE (I)

1)	Acides o-, m- et p-nitrobenzoïques	$\text{HOOCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
15	2) Acide m-nitrobenzenesulfonique (Na)	$\text{NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	3) Acide 3-nitro-4-chlorobenzenesulfonique	$\text{NaO}_3\text{S(Cl)C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$
	4) Acide 2,4-dinitrobenzenesulfonique	$\text{NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
	5) Acide 3,5-dinitro-2-chlorobenzenesulfonique	$\text{NaO}_3\text{S(Cl)C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$
	6) Acide o-nitrotoluene-p-sulfonique	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
20	7) p-Nitrophénol	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	8) Acide picrique	$\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
	9) 2-Chloro-5-nitrophénol	$\text{HO(Cl)C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$
	10) 2,4-Dinitrophénol	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
	11) Acide o-nitrophénoxyacétique	$(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{COOH})$
25	12) Acide 3,5-dinitrotoluerique	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
	13) Acide 3-nitro-4-hydroxybenzoïque	$(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$
	14) Acide 3-nitro-4-aminobenzoïque	$(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$
	15) Acide 6-nitro-2-aminophénolsulfonique	$(\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)$
	16) 2,4-Dinitroaniline	$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$
30	17) Acide o-nitronaphthoïque	$\text{HOOCC}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2$
	18) Acide 4-nitronaphthalique	$(\text{HOOC})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2$
	19) Acide 6-nitro-2-naphtylamine-4,8-disulfonique	$(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{NH}_2$
	20) Acide nitrophthalique	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$
	21) 3,5-Dinitropyridine	$\text{N C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
35	22) 5-Nitroquinoline	$\text{NC}_9\text{H}_6\text{NO}_2$
	23) 5-Nitroisoquinoléine	$\text{NC}_9\text{H}_6\text{NO}_2$

A la place des acides énumérés dans le Tableau 1, on peut, évidemment, utiliser leur sels alcalins ou alcalino-terreux.

La concentration des composés de formule (I),dans le bain d'oxydation chimique,est comprise entre 5 et 250 g/l,de préférence entre 15 et 75 grammes par litre de bain,pouvant toutefois varier en fonction de la solubilité du produit dans le bain.

5 En fonction de la nature du produit nitro-aromatique utilisé,le pH des solutions oxydantes peut varier largement entre les valeurs acides,neutres et alcalines,mais,d'une manière générale, les pH alcalins (pH 8 à 13) sont préférés,notamment l'intervalle de pH 10,0 à 12,5. On utilise une solution d'hydroxyde de sodium pour 10 augmenter le pH et une solution diluée d'acide sulfurique,pour le diminuer.

La température des solutions oxydantes peut varier entre de larges limites,mais les températures comprises entre 18 et 40°C sont les plus utilisées. La durée du traitement chimique d'oxydation 15 est comprise entre 1 et 60 minutes,les temps de 10 à 40 minutes étant préférés.

Dans le processus d'oxydation de l'aluminium,selon cette invention,la vitesse de formation de la couche d'oxyde est contre-balancee par la vitesse de sa dissolution dans le milieu opérationnel. Il existe donc un rapport idéal entre la concentration du bain, son pH et sa température,pour obtenir un revêtement ayant des propriétés déterminées. Ce rapport est empirique et doit être déterminé pour chaque type d'alliage d'aluminium. D'une manière générale, la température,le pH et la concentration élevées favorisent la formation de revêtements épais et poreux,pouvant être facilement colorés,tandis que les températures et pH plus bas produisent des revêtements plus durs,moins poreux et moins absorbants de colorants.

En dehors d'un ou plusieurs agents oxydants,les solutions d'oxydation chimique conformes à cette invention peuvent contenir 30 un ou plusieurs additifs connus dans les traitements de l'aluminium, tels que substances tampon,inhibiteurs,complexants ou mouillants.

Des carbonates,phosphates,pyrophosphates,polyphosphates, borates,silicates ou gluconates alcalins peuvent être ajoutés dans ces solutions,en concentration de 0,1 à 75 g/l,de préférence entre 35 0,5 et 20 g/l,pour obtenir certains effets particuliers comme la diminution de l'attaque du métal,la stabilité du pH,etc.

D'autres oxydants connus peuvent être associés aux composés nitro-organiques décrits plus haut,sans,pour autant,sortir du cadre de cette invention. C'est ainsi qu'on peut ajouter,dans le bain d'oxydation,des chromates alcalins,des persulfates alcalins,

du periodate de potassium, du ferricyanure de potassium ou du peroxyde de sodium, en concentration totale de 0,1 à 50 g/l, mais ces additions ne sont pas indispensables pour atteindre les objectifs de cette invention.

5 Selon un autre aspect de cette invention, il a été trouvé que l'association, dans le bain d'oxydation, des composés nitro-aromatiques de formule (I) avec des acides aliphatiques polycarboxyliques ou hydroxylés produit un effet de synergie, permettant d'obtenir des revêtements d'oxyde d'aluminium de haute qualité, plus 10 uniformes, plus durs et plus résistants à la corrosion et avec une capacité accrue pour absorber des colorants.

Ces acides, ou leurs sels alcalins ou alcalino-terreux, sont ajoutés dans le bain d'oxydation en quantité de 0,5 à 150 g/l, de préférence de 5 à 50 grammes par litre de bain.

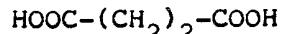
15 Le Tableau 2 donne des exemples non limitatifs d'acides aliphatiques poly-carboxyliques ou hydroxy-carboxyliques pouvant être utilisés, conjointement avec les produits nitrés de formule (I), dans les bains d'oxydation chimique de l'aluminium, selon cette invention.

20 TABLEAU 2 . - ACIDES ALIPHATIQUES

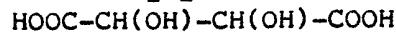
1) Acide aconitique	$\text{HOOC-CH}_2\text{-C(=O)-CH-COOH}$
2) Acide aspartique	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$
3) Acide azélaique	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
4) Acide citrique	$\text{HO-C(CH}_2\text{-COOH)-COOH}$
25 5) Acide diglycollique	$\text{HOOC-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
6) Acide glucoheptonique	$\text{HO-CH}_2\text{-(CHOH)}_5\text{-COOH}$
7) Acide d-gluconique	$\text{HO-CH}_2\text{-(CHOH)}_4\text{-COOH}$
8) Acide glutamique	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$
9) Acide glutarique	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$
30 10) Acide glycerique	$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$
11) Acide hydroxyacétique	$\text{CH}_2\text{-(OH)-COOH}$
12) Acide beta-hydroxybutyrique	$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$
13) Acide itaconique	$\text{CH}_2=\text{C(=O)-CH}_2\text{-COOH}$
14) Acide lactique	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$
35 15) Acide malique	$\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$
16) Acide malonique	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$

Tableau 2 . - (Suite)

17) Acide succinique



18) Acide tartrique



5 Les pièces en aluminium, destinées à être oxydées chimiquement, sont préparées selon les techniques connues de préparation : dégraissage chimique alcalin, décapage, satinage, brillantage, etc., les surfaces respectives devant, en règle générale, être parfaitement propres, avant l'immersion dans le bain d'oxydation.

10 Après l'oxydation, les pièces sont rinçées et séchées, ou peuvent être colorées à l'aide de solutions de colorants organiques ou minéraux, selon les techniques connues pour les objets oxydés anodiquement. Par exemple, on peut utiliser, pour la coloration, des solutions aqueuses d'un des colorants suivants :

Jaune solide G (C.I. 48045)

15 Orangé solide G (C.I. 18745:1)

Orangé d'alizarine 2 GN (C.I. 14030)

Vert d'anthraquinone GNN (C.I. 61570)

Bleu solide HFL (C.I. 74350)

Rouge solide 3 B (C.I. 16260)

20 Finalement, on effectue un colmatage des pores du film d'oxyde, à l'aide de solutions connues à base de sels de nickel, de silicates ou de chromates, ou avec des huiles, cires ou vernis organiques.

25 Les exemples suivants illustrent, d'une manière non limitative, l'application de cette invention.

Exemple 1 . - On prépare une solution aqueuse d'oxydation de composition suivante :

p-Nitrobenzoate de sodium 40 g/l

Hydroxyde de sodium ... pour obtenir le pH de 11,5.

30 Température de la solution : 25°C.

Une plaque en aluminium 1080 est dégraissée dans un bain conventionnel de dégraissage chimique à chaud (60°C) pendant 5 minutes, rincée à l'eau courante, décapée dans une solution à 50 % d'acide nitrique, rincée à l'eau courante et, finalement, immergée dans la solution décrite plus haut pendant 20 minutes. Après traitement, la plaque est rincée à l'eau courante et plongée dans une solution de 4 g/l de colorant Jaune solide G, à la température de 55°C et au pH de 5,5, pendant deux minutes. Après rinçage à l'eau, on constate une absorption uniforme de colorant, sur toute la sur-

face de la plaque. Sur la plaque rincée et séchée à l'air chaud, on applique, par immersion ou pulvérisation, un vernis cellulosique transparent ("Valzapon"-Valentine), pour obtenir, après séchage du vernis, une finition décorative et résistante à la corrosion.

5 Exemple 2 .- Une plaque préparée selon l'exemple 1 est oxydée dans la solution suivante :

p-Nitrobenzoate de sodium 50 g/l
m-Nitrobenzènesulfonate de sodium 10 g/l
Acide hydroxyacétique 5 g/l

10 Hydroxyde de sodium, pour obtenir un pH de 11,3.

Température de la solution : 21 °C

Temps de traitement : 30 minutes.

En utilisant des solutions d'un des colorants mentionnés plus haut, on colore la plaque et, ensuite, on la colmate avec un vernis soluble dans l'eau (vernis VT-901, Regal). On obtient ainsi une finition uniforme, décorative et anticorrosive sur la plaque.

15 Exemple 3 . - Des pièces embouties en aluminium 5754X sont préparées selon l'exemple 1 et oxydées par immersion dans le bain de composition suivante :

20 Acide o-nitrobenzoïque 30 g/l
Acide 2-chloro-5-nitrobenzènesulfonique .. 5 g/l
Acide glucoheptonique 7 g/l
Phosphate trisodique 2 g/l

Hydroxyde de sodium, pour obtenir un pH de 11,6

25 Température de la solution : 20°C

Temps de traitement : 25 minutes.

En travaillant selon l'exemple 2, on obtient de belles finitions décoratives sur les pièces traitées.

La présente invention ne se limite pas aux exemples précédents, de nombreuses variantes pouvant être réalisées par l'homme de l'art, en utilisant les formules et les indications de cette spécification.

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

1°/ Bain ou solution pour l'oxydation chimique de l'aluminium et des ses alliages, composé essentiellement d'une solution aqueuse alcaline d'un composé organique nitro-substitué qui répond à la formule :

5



dans laquelle R_1 représente un radical aromatique phényle, naphtyle, ou anthryle, ou un radical hétérocyclique pyridyle, furyle ou quinolyle, lequel radical pouvant être non substitué, ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi : hydroxy, carboxy, sulfoxy, 10 nitro, chloro, bromo, alkyle, alkoxy, hydroxyalkyle, carboxy-ester, amino, amido ou carbonyle.

2°/ Bain conforme à la revendication 1° et caractérisé en ce que le dit composé nitro-substitué est présent en concentration de 5 à 250 grammes par litre de solution.

15

3°/ Bain conforme à la revendication 1° et caractérisé en ce que le composé nitro-substitué est choisi parmi les composés suivants : acides o-, m- et p-nitrobenzoïques, acide m-nitrobenzene-sulfonique, acide 3,5-dinitro-2-chlorobenzene-sulfonique, acide 4-nitronaphtalique, acide 3-nitro-4-hydroxybenzoïque.

20

4°/ Bain conforme à la revendication 1° et caractérisé en ce qu'il contient en plus, en solution, 0,5 à 150 grammes par litre d'un acide aliphatique polycarboxylique ou hydroxylé.

25

5°/ Bain conforme à la revendication 4° et caractérisé en ce que le dit acide aliphatique est choisi parmi les acides suivants : acide glucoheptonique, acide d-gluconique, acide glutarique, acide hydroxyacétique, acide lactique, acide succinique.

30

6°/ Bain conforme à la revendication 1° et caractérisé en ce qu'il contient aussi, en solution, un oxydant supplémentaire, en concentration de 0,1 à 50 g/l, choisi parmi les composés suivants : chromate de sodium, periodate de sodium, peroxyde de sodium, ferri-cyanure de potassium.

7°/ Procédé d'oxydation chimique de l'aluminium et de ses alliages, pour obtenir des revêtements d'oxyde résistants à la corrosion et réceptifs aux colorants, procédé caractérisé en ce que l'on met la surface d'un objet en aluminium en contact avec une solution conforme à l'une quelconques des revendications 1° à 6°.
