



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900148536
Data Deposito	06/11/1990
Data Pubblicazione	06/05/1992

Priorità	433.498
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL TRATTAMENTO ELETTROLITICO DI ALLUMINIO O LEGHE DI ALLUMINIO.

DESCRIZIONE

Caso 156-7114

A corredo di una domanda di Brevetto d'Invenzione dal titolo:

"Procedimento per il trattamento elettrolitico di alluminio
o leghe di alluminio"

a nome:

48.443A90.

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la ossidazione anodica o anodizzazione e per la colorazione elettrolitica di alluminio e leghe di alluminio ed alle composizioni utili in esso.

Vari procedimenti di colorazione elettrolitici sono stati sviluppati e possono essere considerati come procedimenti fondamentalmente "a due stadi" che implicano uno stadio di anodizzazione seguito da uno stadio di colorazione elettrolitica.

Nell'operazione di anodizzazione, il pezzo in lavorazione di alluminio viene elettrolizzato in condizioni tali da comportare la formazione di un rivestimento superficiale di ossido di alluminio (comunemente riferito come "pellicola di ossido anodico"). La elettrolisi viene generalmente eseguita applicando corrente continua al pezzo di alluminio che serve come anodo in un bagno elettrolitico, in cui una seconda sorgente di metallo, come alluminio o grafite, serve come catodo. Un elettrolita acquoso a base di acido forte, come l'acido solforico, viene generalmente impiegato per fornire una pellicola di ossido anodico avente soddisfacenti caratteristiche di durezza, resistenza alla corrosione e capacità di colora-

zione.

La risultante pellicola di ossido anodico comprende uno strato interno protettivo di "barriera" il quale è dielettrico, sottile (vale a dire circa fra 0,1 e 1 micron), forte e privo di pori; ed uno strato esterno non dielettrico, di maggiore spessore (vale a dire circa da 3 a 100 o più micron) che in misure variabili dipendenti dalle condizioni di anodizzazione è caratterizzato da una configurazione di pori che si estendono all'interno dello strato, vedere Hubner, W.W.E. e A. Schiltnknecht, The Practical Anodising of Aluminium, MacDonald & Evans, Londra (1960), pagine 21-29. Lo strato esterno poroso della pellicola di ossido anodico fornisce un conveniente substrato per la deposizione degli agenti coloranti.

Il secondo stadio dei procedimenti di colorazione elettrolitici a due stadi comprende la deposizione elettrolitica di agenti coloranti, per esempio sali metallici o loro miscugli, nei pori della pellicola di ossido anodico, tipicamente in presenza di una corrente alternata.

Vari fattori quali la densità della corrente e la durata, la temperatura e la composizione della anodizzazione e dei bagni di colorazione ed i trat-

tamenti specializzati possono influenzare la morfologia e le proprietà della risultante pellicola di ossido anodico e la sua colorazione.

Per esempio, in dipendenza dalla densità di corrente nell'operazione di anodizzazione, la pellicola di ossido anodico che viene prodotta varia da una pellicola di tipo "morbido" o poroso ad una pellicola densa "dura" di minore porosità. In generale, la pellicola di ossido anodico poroso è ottenuta anodizzando con densità di corrente non superiori a circa 25 ampere per piede quadrato (ASF) ($2,7 \text{ ampere/dm}^2$) a temperatura ambiente, vale a dire circa da 55 a 95°F (circa 13-35°C). La anodizzazione con densità di corrente superiori a circa 24 o 25 ASF (da 2,6 a $2,7 \text{ ampere/dm}^2$) in certe condizioni fornisce una dura pellicola di tipo denso avente una minore porosità, la durezza variando con la temperatura di anodizzazione.

Nei brevetti statunitensi 4.180.443 e 4.179.342 vengono prodotti dei rivestimenti di ossido anodico di tipo denso con densità di corrente continua circa fra 24 e 36 ASF (da 2,6 a $3,9 \text{ ampere/dm}^2$) a temperatura ambiente, in un elettrolita acido acquoso comprendente acido solforico, un alcool polivalente ed un acido carbossilico organico. Tali procedimen-

ti offrono certi vantaggi nella tecnologia dei rivestimenti duri ma, nonostante ciò, forniscono apparentemente soltanto dei colori limitati, vale a dire rosso cupo, bronzo e nero.

La presente invenzione si riferisce ai perfezionamenti della tecnologia delle pellicole porose di ossidi anodici comprendente, in particolare, i procedimenti che forniscono una varietà di colori da chiari a medi dell'alluminio anodizzato o della lega di alluminio.

Sommario dell'invenzione

Il procedimento della presente invenzione comprende le seguenti operazioni: (a) anodizzare un pezzo di lavorazione in alluminio o lega di alluminio in una soluzione acquosa di un elettrolita comprendente un acido forte, preferibilmente circa fra 90 e 300 grammi per litro (g/l) di esso, mediante applicazione di una corrente continua con una densità di corrente circa fra 5 e 25 ASF (fra 0,54 e 2,7 amp/dm²) ad una temperatura fra 55 e 90°F (fra 13 e 32°C) per formare sul pezzo in lavorazione una pellicola porosa di ossido anodico avente uno spessore di almeno circa 3 micron; (b) sottoporre il risultante pezzo in lavorazione anodizzato ad una corrente alternativa con una tensione circa da 5 a 25 volt per un tempo

... compreso circa fra 1 e 25 minuti in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende un acido forte ed un acido carbossilico organico contenente almeno un gruppo reattivo legato all'atomo di carbonio nella posizione alfa, in cui detto gruppo reattivo è ossidrile, ammino, cheto oppure un gruppo carbossilico, preferibilmente da 120 a 250 g/l di acido forte e circa da 1 a 15% in peso dell'acido carbossilico organico; e (c) colorare il pezzo in lavorazione sottoponendolo ad una corrente sostanzialmente alternativa in una soluzione elettrolitica acquosa comprendente almeno un sale metallico in qualità di agente colorante.

In certe preferite forme di realizzazione dell'invenzione, un "periodo di attesa" viene mantenuto in uno o più stadi nel procedimento di cui sopra, durante i quali non viene fatta essenzialmente passare alcuna corrente al pezzo in lavorazione nella soluzione elettrolitica. E' stato constatato che tali periodi di attesa "senza corrente" possono vantaggiosamente fornire un prodotto profondamente colorato o colorato di un colore cupo, il quale è particolarmente conveniente per applicazioni architettoniche.

In una ulteriore forma di realizzazione del-

l'invenzione che comporta un prodotto avente una perfezionata uniformità di colore, il pezzo in lavorazione prima della colorazione elettrolitica (operazione (c) viene sottoposto ad un trattamento preliminare il quale prevede la applicazione ad esso sostanzialmente di una corrente continua.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

L'operazione di anodizzazione o ossidazione anodica può essere preceduta da noti trattamenti preliminari del pezzo in lavorazione di alluminio, per esempio risciacquatura e sgrassaggio, per esempio con tricloroetilene caldo o trisodio fosfato e quindi erodendo per esempio con soda caustica.

La ossidazione anodica viene eseguita con mezzi convenzionali generalmente noti nel settore. Il pezzo in lavorazione di alluminio, il quale è adatto a svolgere la funzione di anodo di una sorgente di alimentazione, viene immerso in un bagno elettrolitico, insieme con un'altra sorgente metallica, preferibilmente anche alluminio o grafite, che serve come catodo. La corrente continua viene applicata al pezzo in lavorazione per un tempo e nelle condizioni convenienti per la formazione della pellicola di ossido anodico.

Il bagno di ossidazione anodica comprende un

elettrolita acquoso di acido forte, come acido solforico o fosforico o di un loro miscuglio.

La concentrazione dell'acido nel bagno elettrolitico acquoso è preferibilmente compresa circa fra 90 e 300 g/l del bagno e con maggiore preferenza fra 120 e 250 g/l. L'acido solforico è preferito poichè esso fornisce una pellicola di "qualità architettonica", vale a dire avente convenienti caratteristiche di durezza, spessore e resistenza alla corrosione per essere impiegata all'aperto.

E' vantaggioso che una certa quantità di alluminio anche presente nel bagno di ossidazione anodica, che può essere fornito dall'aggiunta di convenienti composti di alluminio, come il solfato di alluminio. La quantità di alluminio che è presente nel bagno è di circa 1-10 g/l, preferibilmente 1-5 g/l.

La corrente anodica continua viene applicata al pezzo in lavorazione con una densità di corrente circa da 5 a 25 ASF (da 0,54 a 2,7 amp/dm²), con maggiore preferenza da 10 a 20 ASF (da 1,08 a 2,2 amp/dm²) ed anche con maggiore preferenza da 15 a 20 ASF (da 1,6 a 2,2 amp/dm²).

Il termine di "corrente continua" come usato nella presente esposizione dovrà essere interpretato in modo da comprendere non soltanto la corrente

continua in senso stretto del termine, ma anche altre correnti essenzialmente identiche, come per esempio quelle prodotte dal raddrizzamento a doppia semionda di una corrente alternativa monofase oppure mediante il raddrizzamento della corrente alternativa trifase.

Il bagno di ossidazione anodica viene preferibilmente mantenuto all'incirca a temperatura ambiente, vale a dire fra 55 e 90°F (fra 13 e 32°C), preferibilmente circa fra 65 e 75°F (18-24°C), e con maggiore preferenza circa fra 68 e 72°F (20-22°C) e pertanto può essere necessario impiegare dispositivi per regolare la temperatura del bagno durante la ossidazione anodica.

Nel procedimento della presente invenzione, le condizioni di ossidazione anodica sono scelte preferibilmente in modo da fornire una pellicola porosa di ossido anodico avente uno spessore circa fra 20 e 30 micron e rientrerà nell'esperienza del tecnico del ramo ottenere tale pellicola mediante esecuzione pratica nell'ambito della presente invenzione.

In conformità con il procedimento dell'invenzione, il risultante pezzo in lavorazione di alluminio o lega di alluminio dopo la ossidazione anodica viene quindi sottoposto ad una corrente alternata

(CA) in una soluzione di elettrolita acquoso a base di acido forte che comprende circa da 1 a 15% e preferibilmente circa da 1 a 10% in volume di un acido carbossilico organico contenente almeno un gruppo reattivo legato all'atomo di carbonio in posizione alfa, in cui detto gruppo reattivo è un gruppo ossidrilico, amminico, cheto o carbossilico.

E' stato constatato che un trattamento del pezzo in lavorazione anodizzato con corrente alternata prima della colorazione elettrolitica, con l'impiego di una soluzione elettrolitica comprendente detti composti organici di acido carbossilico, permette di ottenere colori da medio a chiaro per l'alluminio, inclusi i colori nella gamma del blu e del verde.

Esempi di convenienti composti di acidi carbossilici organici comprendono gli acidi glicolico (idrossiacetico), lattico (idrossipropionico), malico (idrossisuccinico), ossalico, piruvico ed amminoacetico ed i loro miscugli. Nel presente procedimento si preferisce l'acido glicolico.

E' stato ulteriormente constatato che l'impiego di certi alcool polivalenti insieme con i summenzionati composti di acidi carbossilici organici nell'operazione di trattamento in corrente alternata

fornisce ulteriori tonalità di colori da chiari a medi, particolarmente inclusi i colori nella gamma del blu e nella gamma blu-grigio.

Pertanto, in una forma di realizzazione del procedimento della presente invenzione, il bagno elettrolitico di trattamento in corrente alternata comprende ulteriormente, in aggiunta al composto o ai composti di acido carbossilico organico, circa da 1 a 15% e preferibilmente da 1 a 10% in volume di un alcool polivalente avente da 3 a 6 atomi di carbonio. Esempi di convenienti alcool polivalenti sono glicerolo, butan-diolo-1,4, pentandiolo-1,5, mannitolo e sorbitolo, fra i quali si preferisce il glicerolo.

Con la massima preferenza, il bagno elettrolitico di trattamento in corrente alternata comprende parti uguali in volume, per esempio, dall'1 al 10% in volume ciascuno, di acido carbossilico organico e di alcool polivalente.

E' anche stato constatato che i desiderati colori chiari e medi dell'alluminio possono essere ottenuti quando l'acido carbossilico organico e/o l'alcool polivalente che vengono impiegati nella operazione di trattamento in corrente alternata sono anche presenti nel bagno di ossidazione anodica e,

in accordo con ciò, in una forma di realizzazione dell'invenzione, un bagno comune può essere usato sia per la anodizzazione sia per il trattamento in corrente alternata.

Il preferito elettrolita per il trattamento in corrente alternata è l'acido solforico.

La tensione della corrente alternata è compresa fra circa 5 e circa 25 volt, preferibilmente circa da 10 a 20 volt, con maggiore preferenza circa da 12 a 18 volt e con la massima preferenza circa da 12 a 15 volt per ottenere colori nella gamma del blu e da 15 a 18 volt per ottenere colori nella gamma del verde. La corrente viene applicata al pezzo in lavorazione per un tempo compreso circa fra 1 e 25 minuti.

La forma d'onda può per esempio essere simmetrica e/o asimmetrica, anodica e/o catodica pulsata con una uscita quadra o sinusoidale. La corrente può essere applicata in modo continuo oppure in modo non continuo.

Il bagno di trattamento in corrente alternata viene mantenuto ad una temperatura circa da 55 a 90°F (13-32°C), preferibilmente circa da 65 a 75°F (18-24°C).

Il pezzo in lavorazione di alluminio anodiz-

zato così trattato viene quindi sottoposto ad elettrolisi in condizioni generalmente note per la deposizione di uno o più agenti coloranti nei pori della pellicola di ossido anodico.

Il bagno elettrolitico di colorazione comprende un acido forte acquoso, preferibilmente acido solforico, in una concentrazione circa fra 5 e 50 g/l sulla base del bagno totale.

Una corrente alternata viene generalmente impiegata per la deposizione dell'agente colorante nei pori della pellicola di ossido anodico. La tensione applicata è generalmente compresa nell'intervallo fra circa 5 e circa 25 volt e preferibilmente circa da 10 a 16 volt. La forma d'onda è preferibilmente sinusoidale.

Prima della colorazione elettrolitica, il pezzo in lavorazione viene preferibilmente sottoposto ad un trattamento preliminare elettrolitico che prevede la applicazione ad esso di una corrente anodica sostanzialmente continua. Questa operazione di trattamento preliminare in corrente continua ha dimostrato di fornire un prodotto avente una migliorata uniformità di colore.

Per ottenere tali perfezionamenti, una densità di corrente preferibilmente da circa 0,5 ASF

a circa 5 ASF (fra 0,054 e 0,54 amp/dm²) viene mantenuta per un tempo compreso circa fra 0,5 minuti e 10 minuti.

Questa operazione di trattamento preliminare in corrente continua con la massima convenienza può essere eseguita nella soluzione elettrolitica di colorazione, ma può anche essere eseguita in un separato bagno elettrolitico avente una concentrazione dell'acido sostanzialmente equivalente alla concentrazione dell'acido della soluzione colorante.

Dopo l'operazione di trattamento preliminare in corrente continua, il pezzo in lavorazione viene quindi sottoposto ad elettrolisi con mezzi convenzionali, come precedentemente descritto, impiegando un agente colorante in una soluzione acquosa dell'elettrolita. Convenienti agenti coloranti sono metalli come nichelio, cobalto, argento, rame, selenio, ferro, molibdeno e stagno ed i loro sali, come i solfati, i nitrati, i fosfati, i cloridrati, gli ossalati, gli acetati ed i tartrati.

Additivi quali gli acidi solfonici aromatici ed i tio-composti organici possono essere usati per agevolare l'ottenimento di uniformità e profondità di colore.

Il rame si è dimostrato utile come agente co

lorante nel procedimento della presente invenzione.

Un esempio di un bagno di rame che può essere impiegato comprende:

	<u>g/l</u>
Acido solforico	10-25
Solfato di rame	5-15
Solfato di magnesio	0-25

I sali di stagno, facoltativamente in combinazione con i solfati oppure gli acetati di rame o nichelio, sono anche convenientemente impiegati nel procedimento.

Un preferito bagno colorante elettrolitico che, nel procedimento della presente invenzione ha dimostrato di fornire un prodotto di alluminio anodizzato con colorazioni fra chiare e medie comprende la seguente formulazione:

	<u>g/l</u>
Acido solforico	5-50
Solfato di rame	5-50
Solfato stannoso	1-10
Acido tartarico	1-10
Acetato di nichelio	1-10
Acido borico	1-10

Un ulteriore bagno preferito comprende:

	<u>g/l</u>
Acido solforico	20-40
Solfato di rame	10-25
Solfato stannoso	5-10
Acido tartarico	5-10
Acetato di nichelio	5-10
Acido borico	5-10

Colori variabili di alluminio possono essere ottenuti in dipendenza dalle condizioni della anodizzazione e della deposizione elettrolitica.

Per esempio, un pezzo di alluminio che è stato anodizzato per corrente continua in un bagno di ossidazione a 68°F (20°C) comprendente:

Acido solforico	170 g/l
Alluminio	5 g/l
Glicerina	1,0% in volume
Acido glicolico	1,0% in volume

ad una tensione di 18 V per 40 minuti e con una densità di corrente di 15 ASF (1,61 amp/dm²), il quale viene quindi sottoposto al trattamento in corrente alternata nello stesso bagno ad una tensione di 18 V per 5 minuti, a seguito di una colorazione elettrolitica in un bagno comprendente la seguente formulazione:

	<u>g/l</u>
Acido solforico	10
Solfato di rame	5
Solfato stannoso	5
Acido tartarico	5
Acetato di nichelio	5
Acido bórico	20

ad una tensione di 18 V, per 0,5 minuti, 1 minuto, 2 e 3 minuti, rispettivamente, assume la seguente colorazione come funzione della durata della corrente applicata nell'operazione di deposizione elettrolitica:

<u>Durata della corrente applicata (minuti)</u>	<u>Colore</u>
0,5	blu chiaro
1,0	blu
2,0	verde chiaro
3,0	verde scuro

E' stato constatato che i colori più cupi inclusi quelli nelle tonalità blu, blu-grigio, verde e verde-grigio, possono essere ottenuti mantenendo un "periodo di attesa" in uno o più stadi del procedimento, durante i quali nel pezzo in lavorazione nella soluzione elettrolitica non viene fatta passare essenzialmente alcuna corrente.

La durata cumulativa dei periodi di attesa senza corrente è preferibilmente circa fra 0,5 e 30 minuti.

Preferibilmente, un tale periodo di attesa viene mantenuto dopo l'operazione di trattamento in corrente alternata (b) e prima dell'operazione di colorazione elettrolitica (c) del procedimento della invenzione.

Per esempio, il pezzo in lavorazione, che è stato recuperato dalla soluzione di trattamento in corrente alternata di cui all'operazione (b), viene quindi introdotto nella soluzione colorante elettrolitica di cui all'operazione (c) (oppure altra soluzione elettrolitica avente una concentrazione acida sostanzialmente equivalente ad essa) e quindi viene mantenuto in essa per un periodo di tempo durante il quale sul pezzo in lavorazione non viene fatta passare essenzialmente alcuna corrente, dopo di che il pezzo viene sottoposto ad ulteriori trattamenti elettrolitici in conformità con l'invenzione. Nel caso in cui un trattamento preliminare in corrente continua del pezzo in lavorazione venga eseguito prima della colorazione elettrolitica, come precedentemente descritto, il "periodo di attesa" senza corrente viene generalmente applicato prima di questa

operazione di trattamento preliminare in corrente conti
nua. (Un ulteriore periodo di attesa di questo gene
re, generalmente di durata di circa 0,5 minuti, vie
ne anche preferibilmente mantenuto fra l'operazione
di trattamento preliminare in corrente continua e
l'operazione di colorazione elettrolitica).

Con maggiore preferenza, il pezzo in lavora-
zione, che è stato sottoposto al trattamento in cor
rente alternata nella soluzione elettrolitica della
operazione (b) viene quindi mantenuto in tale solu-
zione (oppure in un'altra soluzione elettrolitica
avente sostanzialmente una concentrazione acida equi-
valente ad essa) per un periodo di attesa iniziale
senza corrente e successivamente viene trasferito
alla soluzione colorante elettrolitica di cui alla
operazione (c) (oppure ad altra soluzione elettroli-
tica avente una concentrazione acida sostanzialmen-
te equivalente ad essa), in cui vengono mantenuti
uno o più ulteriori periodi di attesa senza corren-
te del tipo sopra accennato, come già descritto,
prima della colorazione elettrolitica in conformità
con l'operazione (c) secondo l'invenzione. Si prefe-
risce in questo caso che il periodo di attesa inizia-
le nella soluzione elettrolitica di cui all'operazio-
ne (b) sia di durata di circa 1-20 e preferibilmen-

te 10-15 minuti e che il successivo periodo oppure i successivi periodi siano di circa 4-10 minuti di durata cumulativa. E' stato osservato che i colori più cupi del risultante prodotto, incluso il blu cu po e le tonalità di colore blu-grige per più basse tensioni del trattamento in corrente alternata ed i colori verde più cupi per le più elevate tensioni di trattamento in corrente alternata, possono essere ottenute prolungando la durata del periodo di at tesa nella soluzione di trattamento in corrente alternata (o nella soluzione con equivalente concentrazione acida) negli intervalli precedentemente ri portati.

La applicazione dei colori blu, verde e di al tri colori dell'alluminio anodizzato e della lega di alluminio con il procedimento secondo l'invenzione risponde ad una necessità del settore da lungo tempo sentita, particolarmente per quanto riguarda i prodotti di alluminio per scopi architettonici.

A seguito della colorazione elettrolitica, i pori della pellicola dell'ossido anodico possono essere sigillati mediante immersione in acqua bollen te oppure mediante impregnazione con sostanze simili alla cera o con altro mezzo, per esempio con tratta menti chimici, che sono di per sè noti nella tecnica

ca.

Il procedimento della presente invenzione può essere applicato a tutti i prodotti di alluminio o di leghe di alluminio che possono essere convenzionalmente ossidati anodicamente o anodizzati ed elettroliticamente colorati. Tali leghe sono ben note e contengono almeno circa l'80% e preferibilmente almeno circa il 95% di alluminio.

In ciascuno dei seguenti esempi, il pezzo in lavorazione di alluminio comprende un pannello di un materiale in lamierino di lega di alluminio di tipo 1100, di circa 10 x 15 cm, che è stato sottoposto ad un trattamento preliminare mediante sgrassaggio con un detergente alcalino comprendente dal 60 al 70% in peso di borace, circa il 10% di tripoli-fosfato di sodio, circa il 5% di fosfato trisodico, circa il 2% di gluconato di sodio, con la parte restante costituita da un tensioattivo carbossilato, a cui segue immersione in soluzione di corrosione chimica acquosa di idrossido di sodio al 6% alla temperatura di 60°C per circa 5 minuti.

Un serbatoio di 45 litri equipaggiato con una sorgente di energia elettrica e con un mezzo di controllo della temperatura, il quale contiene un bagno elettrolitico avente la composizione che verrà

indicata nel seguito, viene usato per la anodizzazione del pannello ed anche per il successivo trattamento in corrente alternata. Un serbatoio da 18 litri anche equipaggiato con una sorgente di energia, contenente un bagno colorante elettrolitico avente la composizione che verrà descritta nel seguito, viene impiegato nell'operazione di colorazione. Nel serbatoio di anodizzazione, il pannello è idoneo a svolgere la funzione di anodo della sorgente di energia elettrica esterna e sei piastrine di una lega di estrusione di alluminio 6063T6, ciascuna approssimativamente di 2 x 25 cm, servono come controelettrodi. I controelettrodi sono disposti ordinatamente in due file parallele equidistanti dal pannello su ciascuna faccia. Gli elettrodi sono completamente immersi nel bagno, la corrente viene quindi applicata.

In ciascuno degli esempi, la ossidazione anodica o anodizzazione viene eseguita applicando corrente continua ad uno dei pannelli con la densità di corrente e per la lunghezza del periodo di tempo che verranno indicate nel seguito.

Eccetto per quanto diversamente indicato, il pannello viene successivamente sottoposto all'operazione di trattamento in corrente alternata del pro-

cedimento, in cui una corrente alternata viene applicata con la tensione e per la lunghezza del periodo di tempo indicate nella colonna (b) nella allegata Tabella I.

Il pannello viene quindi estratto dal serbatoio, risciacquato con acqua e trasferito al bagno di colorazione elettrolitico, il quale presenta la composizione che verrà riportata nel seguito. La corrente viene applicata al pannello con la tensione e con la lunghezza del periodo di tempo che sono registrate nella colonna (c) di cui alla Tabella I.

I colori ottenuti sui pannelli sono registrati nell'ultima colonna della Tabella I.

La Tabella II fornisce i risultati della analisi classica di alcuni dei pannelli per quanto riguarda la resistenza agli agenti atmosferici e la resistenza alla corrosione.

A meno che non sia indicato diversamente, la temperatura dei bagni è di circa 20-22,2°C.

Esempi 1-10

(a) La anodizzazione (operazione (a)) viene eseguita impiegando una tensione continua con una densità di corrente di $1,61 \text{ amp/dm}^2$ per circa 35 minuti in un bagno costituito come segue:

165 g/l di acido solforico

5 g/l di alluminio

2% in volume di acido glicolico

(b) Il trattamento in corrente alternata del pezzo in lavorazione anodizzato (operazione (b)) viene quindi eseguito nel bagno impiegato nell'operazione (a) nelle condizioni di corrente riportate nella Tabella I.

(c) La colorazione elettrolitica (operazione (c)) viene eseguita nelle condizioni di corrente riportate nella Tabella I in un bagno comprendente:

15 g/l di acido solforico

10 g/l di solfato di rame

20 g/l di solfato di magnesio

Si ottengono colori nella gamma verde-grigio e blu-grigio, con il verde che generalmente predomina per più elevati valori della corrente alternata, per esempio di circa 15 volt o più, e con predominanza del blu per valori di corrente inferiori. Colori rossastri si osservano negli Esempi 9 e 10 a seguito dei trattamenti nell'operazione (b) in cui il valore della tensione è di circa 6 volt; tuttavia, le tonalità dei colori nella gamma del blu e del verde possono essere ottenute per tensioni inferiori impiegando per esempio soluzioni con maggiore concentrazione acida, più elevate temperature di e-

secuzione, etc.

Esempi di confronto 11 e 12

La procedura generale degli Esempi 1-10 viene impiegata con l'uso di bagni aventi la stessa composizione, nelle condizioni di corrente indicate nella Tabella I, eccetto per il fatto che nel bagno elettrolitico usato nelle operazioni (a) e (b) non è presente alcun acido glicolico.

Si ottengono colori rossastri.

Esempio 13

Viene seguita la procedura generale degli Esempi 1-10, essendo impiegata una corrente alternata di 26 volt nell'operazione (b). (In aggiunta, il 2% in volume di acido glicolico viene aggiunto al bagno usato nelle operazioni (a) e (b), per fornire un totale del 4% in volume di acido glicolico nel bagno).

Il prodotto è scarsamente colorato e presenta effetti di sfaldamento. Tuttavia, i colori desiderati secondo l'invenzione possono essere ottenuti nelle date condizioni di tensione, per esempio abbassando la concentrazione dell'acido, riducendo la temperatura, etc.

Esempi 14-28

(a) L'ossidazione anodica viene eseguita im-

piegando una tensione continua di 18 V per 40 minuti, con una densità di corrente di $1,61 \text{ amp/dm}^2$ in un bagno che comprende:

Acido solforico	170 g/l
Acido glicolico	2,0% in volume
Glicerina	2,0% in volume
Alluminio	5 g/l

(b) Il trattamento in corrente alternata del pezzo anodicamente ossidato (operazione (b)) viene quindi eseguito nel bagno impiegato nell'operazione (a) nelle condizioni di corrente riportate nella Tabella I.

(c) La colorazione elettrolitica viene quindi eseguita nelle condizioni di corrente indicate nella Tabella I in un bagno che comprende:

	<u>g/l</u>
Solfato di rame	10
Solfato stannoso	5
Acetato di nichelio	5
Acido tartarico	5
Acido borico	5
Acido solforico	20

Esempi di confronto 29-33

La procedura generale di cui alle operazioni (a) e (c) degli Esempi 14-28 viene ripetuta im-

piegando gli stessi bagni elettrolitici e le stesse condizioni di corrente per la ossidazione anodica.

(Le condizioni di corrente per l'operazione di colorazione elettrolitica (operazione (c)) sono fornite nella Tabella I). Tuttavia, l'operazione (b) è omessa.

I risultanti pannelli presentano colori nelle tonalità dal rosso al nero.

I pannelli risultanti secondo gli Esempi 14-28 e gli Esempi di confronto 29-33 vengono quindi sottoposte alle prove di resistenza agli agenti atmosferici e di resistenza alla corrosione, così come registrato nella allegata Tabella II.

Nella Tabella I, le diverse colonne riportate nel seguito hanno i seguenti significati:

(b) operazione di trattamento in corrente alternata		(c) operazione di colorazione elettrolitica	
b_1	tensione (volt CA)	c_1	tensione (volt)
b_2	durata (minuti)	c_2	durata (minuti)

TABELLA I

Esempi	(b)		(c)		colore
	b_1	b_2	c_1	c_2	
1	15	10	18V-CA	2	verde scuro-grigio
2	16	20	"	1	medio-scuro verde-grigio
3	15	5	"	1	verde scuro-grigio

4	12	5	18V-CA	1	medio blu-grigio
5	10	5	"	1	blu chiaro-grigio
6	20	5	"	0,5	medio-chiaro verde-grigio
7	20	5	20V-CA	1,0	medio-scuro verde-grigio
8	24	5	"	0,5	verde debole/ sfaldamento
9	6	5	18V-CA	2	rosso cupo
10	6	5	"	4	rosso-nero

Esempi di confronto

11	16	5	18V-CA	1	rosso chiaro
12	16	5	"	2	rosa

Esempi

13	26	5	18V-CA	4	nessun colore/ sfaldamento
14	18	5	"	2	blu chiaro/grigio
15	18	10	"	2	verde chiaro
16	18	15	"	5	verde chiaro, un certo sfaldamento
17	23	5	"	0,5	verde chiaro
18	23	5	"	2	verde scuro
19	23	5	"	1	verde medio-grigio
20	23	10	"	0,5	verde chiaro
21	23	10	"	2	verde medio
22	23	10	"	3	verdescuro-grigio
23	16	5	"	2	grigio chiaro
24	16	5	"	4	blu medio-grigio
25	15	5	"	2	blu medio-grigio
26	15	5	"	4	blu-verde-grigio

27	20	10	18V-CA	1	verde-grigio
28	20	10	"	3	grigio scuro

Esempi di confronto

29	--	--	16V-CC	15	rosso cupo
			18V-CA	0,5	rosa chiaro
				1,0	rosso chiaro
				2,0	rosso medio
				3,0	rosso cupo
				5,0	nero
30	--	--	16V-CC	2	rosso medio
			18V-CA	1	rosso chiaro
31	--	--	18V-CA	5	nero
32	--	--	"	1	rosso chiaro
33	--	--	"	3	rosso cupo

TABELLA II

Esempi	Nota corrispondente alla scala di gri- gio (1)		Perdita di peso (2) mg/dm ²	Ammetten- za (3) (μ s)	Resistenza alla corro- sione (4)
	% perdi- ta di colore	Variazione di colore osservata			
23	< 10	più brillante	2,6	11,0	10 (nessun attacco)
24	< 10	"	5,0	7,5	10 (")
25	< 10	"	2,8	11,5	10 (")
26	10	"	2,2	8,0	10 (")
27	< 10	"	3,2	12,5	10 (")
28	< 10	"	3,4	12,0	10 (")

Esempi di confronto

32	10	più scuro	2,6	8,5	10 (nessun attacco)
33	10	più scuro	4,0	12,5	10 (")

Iscrizioni per la Tabella II:

- (1) I pannelli esaminati in un Atlas Weather-O-meter, 65 WRC per 7.000 ore di esposizione totale. Il numero "10" indica una perdita di colore circa del 10%. La variazione di colore del pannello osservata dopo la sperimentazione, che sia più brillante o più scura, è anche indicata.
- (2) Procedura di ISO 3210-1983(E): valutazione della qualità della pellicola di ossido anodico mediante misurazione della perdita di massa dopo immersione in una soluzione di acido fosforico-cromico.
- (3) Il valore di ammettenza (μS) ottenuto in conformità con la procedura ISO 2931-1983(E).
- (4) Risultati della prova (ISO-3770-1976(E)) dello spruzzo di sale di acido acetico accelerato con rame (CASS).

Esempi 34-37 - Procedura generale

(a) Impiegando l'apparecchio inizialmente sopra descritto, la ossidazione anodica del pezzo in lavorazione viene eseguita mediante applicazione della corrente continua al pannello con una densità di

corrente di $1,61 \text{ amp/dm}^2$ per circa 35 minuti in un bagno che comprende:

165 g/l di acido solforico

6 g/l di alluminio

2,0% in volume di acido glicolico

2,0% in volume di glicerina.

(b) Il trattamento in corrente alternata del pezzo anodizzato viene quindi eseguito nello stesso bagno impiegato nell'operazione (a) facendo passare una corrente con tensione di 14 volt per 10 minuti.

(c) Il pannello viene quindi estratto dal serbatoio di anodizzazione, risciacquato con acqua e trasferito ad un bagno di colorazione elettrolitica, il quale comprende:

15 g/l di acido solforico

10 g/l di solfato di rame

20 g/l di solfato di magnesio.

Una corrente alternata viene fatta passare con una tensione di 14 volt per 2 minuti.

Esempio 34

(i) Prima della applicazione della corrente alternata nell'operazione (c) di cui sopra, il pannello viene mantenuto nel bagno colorante per un "periodo di attesa" senza corrente di 20 minuti.

Il colore del risultante pannello è blu cupo.

Esempio 35

(i) A seguito del trattamento in corrente alternata in conformità con la precedente operazione (b), il pezzo in lavorazione viene mantenuto nella soluzione elettrolitica usata nell'operazione (b) per un "periodo di attesa" senza corrente di 5 minuti. Il pezzo in lavorazicne viene quindi rimosso dal bagno di anodizzazione e trasferito al bagno di colorazione.

(ii) Prima della applicazione della corrente alternata nella operazione (c) di cui sopra, il pannello viene mantenuto nel bagno colorante per un "periodo di attesa" di 10 minuti senza corrente.

Il risultante pannello dimostra di avere una colorazione blu alquanto più cupa che non quella del pannello dell'Esempio 34.

Esempio 36

La procedura dell'Esempio 35 viene ripetuta con eccezione per il fatto che il pezzo di alluminio comprende un pannello di lega di alluminio 6063-T6 di circa 5 x 50 cm; il serbatoio di colorazione comprende un serbatoio da 7 litri avente dimensioni di 15 x 15 x 60 cm ed i controelettrodi comprendono 2 aste di acciaio inossidabile, 0,64 cm di diametro e 15 cm di lunghezza, le quali sono collocate a circa

1,3 cm da una estremità del serbatoio. Perciò, la densità della corrente applicata al pezzo in lavorazione nell'operazione di colorazione elettrolitica (c) del procedimento varia in dipendenza dalla distanza dai controelettrodi.

Il risultante pezzo in lavorazione presenta una intensa colorazione blu nella zona delle maggiori densità di corrente (vale a dire in massima vicinanza ai controelettrodi) ed una colorazione blu più chiara nelle zone con bassa densità di corrente (quelle più lontane dai controelettrodi).

Esempio 37

La procedura dell'Esempio 36 viene seguita con eccezione per il fatto che, dopo aver sottoposto il pezzo in lavorazione anodizzato ad un tempo di attesa senza corrente della durata di 10 minuti nel serbatoio di colorazione prima della applicazione della corrente alternata per la colorazione elettrolitica nelle condizioni dell'Esempio 35, al pezzo in lavorazione viene applicata una corrente continua con una tensione di 16 V per una durata di 2 minuti ed il pezzo viene quindi sottoposto ad un "periodo di attesa" di 0,5 minuti senza corrente.

Il risultante pannello presenta una maggiore uniformità della colorazione blu, ciò che indi-

ca che si ottiene un perfezionato potere di assorbimento come risultato della applicazione della corrente continua nel bagno di colorazione elettrolitica prima della applicazione della corrente alternata. Un colore verde è osservato anche nella zona di elevata densità di corrente.

Esempio 38

Le operazioni (a), (b) e (c) della procedura generale descritta per gli Esempi 34-37 vengono eseguite impiegando l'apparecchio inizialmente descritto, con eccezione per il fatto che il pezzo in lavorazione e l'apparecchio a serbatoio di colorazione sono come descritti nell'Esempio 36. Le seguenti ulteriori operazioni vengono eseguite dopo l'operazione (b) (trattamento in corrente alternata) e prima dell'operazione (c) (colorazione elettrolitica) della procedura generale, nell'ordine indicato nel seguito:

(i) Dopo l'operazione (b), un pannello viene mantenuto nel bagno di trattamento in corrente alternata di cui all'operazione (b) per un periodo di tempo di attesa senza corrente avente una durata di 0 minuti, di 2 minuti, di 10 minuti o di 20 minuti.

(ii) Il pannello viene quindi trasferito al bagno di colorazione dove viene mantenuto per un

"periodo di attesa" di 5 minuti senza corrente.

(iii) Una corrente continua con una tensione di 16 V viene quindi applicata al pezzo in lavorazione per una durata di 2 minuti.

(iv) Il pezzo in lavorazione viene quindi sottoposto ad un "periodo di attesa" di 0,5 minuti senza corrente e viene quindi eseguita l'operazione (c).

Una colorazione principalmente blu chiara del risultante prodotto è ottenuta con buona uniformità di colore in assenza di un periodo di attesa nella operazione (i). E' stato osservato che i colori più cupi, inclusi i colori blu predominantemente cupi, possono essere ottenuti prolungando il periodo di attesa di cui all'operazione (i) da 0 a 20 minuti.

Esempio 39

La procedura dell'Esempio 38 viene eseguita con eccezione per il fatto che, nell'operazione di trattamento in corrente alternata (b), viene impiegata una corrente alternata di 18 volt.

Un colore principalmente verdastro-blu chiaro del risultante prodotto con buona uniformità di colore è ottenuto in assenza di un periodo di attesa di cui all'operazione (i). E' stato osservato che i colori verdastri più cupi possono essere ottente

nuti prolungando il periodo di attesa di cui alla operazione (i) da 0 a 20 minuti.

Gli esempi di cui sopra dimostrano che i colori desiderabili dell'alluminio e delle leghe di alluminio trattati con ossidazione anodica possono essere ottenuti con il procedimento di cui all'invenzione e che la pellicola di ossido anodico colorata così preparata presenta soddisfacente resistenza alla corrosione e resistenza agli agenti atmosferici.

Naturalmente, vari cambiamenti e modificazioni possono essere apportati senza con ciò allontanarsi dall'invenzione e pertanto si intende che tutta la materia contenuta nella precedente descrizione debba essere interpretata nel senso illustrativo soltanto e non in senso limitativo per l'invenzione.

RIVENDICAZIONI

①. Procedimento per la colorazione elettrolitica di alluminio o leghe di alluminio comprendente le seguenti operazioni:

(a) ossidare anodicamente o anodizzare un pezzo in lavorazione di alluminio o di lega di alluminio in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende un acido forte mediante applicazione di una corrente continua con una densità di corrente

nuti prolungando il periodo di attesa di cui alla operazione (i) da 0 a 20 minuti.

Gli esempi di cui sopra dimostrano che i colori desiderabili dell'alluminio e delle leghe di alluminio trattati con ossidazione anodica possono essere ottenuti con il procedimento di cui all'invenzione e che la pellicola di ossido anodico colorata così preparata presenta soddisfacente resistenza alla corrosione e resistenza agli agenti atmosferici.

Naturalmente, vari cambiamenti e modificazioni possono essere apportati senza con ciò allontanarsi dall'invenzione e pertanto si intende che tutta la materia contenuta nella precedente descrizione debba essere interpretata nel senso illustrativo soltanto e non in senso limitativo per l'invenzione.

RIVENDICAZIONI

①. Procedimento per la colorazione elettrolitica di alluminio o leghe di alluminio comprendente le seguenti operazioni:

(a) ossidare anodicamente o anodizzare un pezzo in lavorazione di alluminio o di lega di alluminio in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende un acido forte mediante applicazione di una corrente continua con una densità di corrente

fra 5 e circa 25 ampere per piede quadrato ($0,54-2,7$ amp/dm²) e ad una temperatura fra 55 e 90°F (13-32°C) per formare sul pezzo in lavorazione una pellicola porosa di ossido anodico avente uno spessore di almeno circa 3 micron;

(b) sottoporre il risultante pezzo in lavorazione anodizzato ad una corrente alternata con una tensione di circa 5-25 volt per un tempo di circa 1-25 minuti in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende un acido forte ed un acido carbossilico organico contenente almeno un gruppo reattivo legato all'atomo di carbonio nella posizione alfa, in cui detto gruppo reattivo è un gruppo ossidrilico, amminico, chetonico o carbossilico; e

(c) colorare elettroliticamente il pezzo in lavorazione sottoponendolo ad una corrente sostanzialmente alternata in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende almeno un sale metallico in qualità di agente colorante.

(2.) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la soluzione elettrolitica acquosa usata nell'operazione (a) comprende da 90 a 300 g/l dell'acido forte.

(3.) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la soluzione elettrolitica acquosa usata nel

l'operazione (b) comprende da 120 a 250 g/l di acido forte e circa dall'1 al 15% in volume dell'acido carbossilico organico.

(4.) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui l'acido forte usato nelle operazioni (a) e (b) è acido solforico.

(5.) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui le operazioni (a) e (b) vengono eseguite nello stesso bagno.

(6.) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 3, in cui, nell'operazione (b), la soluzione elettrolitica acquosa comprende ulteriormente circa dal 1'1 al 15% in volume di un alcool polivalente avente da 3 a 6 atomi di carbonio.

(7.) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 3, in cui l'acido carbossilico organico è acido glicolico.

(8.) Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui l'alcool polivalente è il glicerolo.

(9.) Procedimento per la colorazione elettrolitica di alluminio o leghe di alluminio secondo la rivendicazione 1, comprendente le seguenti operazioni:

(a) anodizzare o ossidare anodicamente un pezzo in lavorazione di alluminio o di lega di allu

minio in una soluzione elettrolitica acquosa comprendente da 120 a 250 g/l di acido solforico mediante applicazione di una corrente continua con una densità di corrente fra 10 e circa 20 ampere per piede quadrato ($1,08-2,15 \text{ amp/dm}^2$) ed una temperatura fra 65 e 75°F (18,3-23,9°C) per formare sul pezzo in lavorazione una pellicola di ossido anodico poroso avente uno spessore di almeno circa 3 micron;

(b) sottoporre il risultante pezzo in lavorazione anodizzato ad una corrente alternata con una tensione fra circa 10 e circa 25 volt per un tempo compreso circa fra 1 e 25 minuti in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende da 120 a 250 g/l di acido solforico e circa da 1 a 10% in volume di acido glicolico e circa da 1 a 10% in volume di glicerolo; e

(c) colorare elettroliticamente il pezzo in lavorazione sottoponendolo alla corrente alternata sostanzialmente in una soluzione elettrolitica acquosa che comprende un sale di rame.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui, a seguito dell'operazione (b), il pezzo in lavorazione viene sottoposto ad uno o più periodi di attesa senza corrente.

11. Procedimento secondo la rivendicazione

10, in cui detti periodi di attesa hanno una durata cumulativa circa fra 0,5 e 30 minuti.

(12). Procedimento secondo la rivendicazione 10 o 11, in cui detto periodo di attesa viene mantenuto almeno in parte nella soluzione di colorazione elettrolitica di cui all'operazione (c) (oppure in altra soluzione avente una concentrazione acida sostanzialmente equivalente ad essa) prima di ulteriore trattamento elettrolitico.

(13). Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui, dopo detto periodo di attesa e prima della colorazione elettrolitica con corrente alternata, al pezzo in lavorazione viene applicata una corrente continua nella soluzione di colorazione elettrolitica (oppure in una soluzione con equivalente concentrazione acida).

(14). Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui, prima della colorazione elettrolitica in conformità con l'operazione (c), una corrente continua viene applicata al pezzo in lavorazione nella soluzione di colorazione elettrolitica (oppure in una soluzione con equivalente concentrazione acida).

(15). Procedimento secondo la rivendicazione 14, in cui, a seguito della applicazione della corrente continua e prima dell'operazione di colorazione

ne elettrolitica (c), il pezzo in lavorazione viene sottoposto ad un periodo di attesa senza corrente nella soluzione di colorazione elettrolitica (oppure in soluzione di equivalente concentrazione acida).

(16.) Soluzione di colorazione elettrolitica comprendente:

g/l di soluzione

Acido solforico da 5 a 50

Solfato di rame da 5 a 50

Solfato stannoso da 1 a 10

acido tartarico da 1 a 10

Acetato di nichelio da 1 a 10

Acido borico da 1 a 10.

(17.) Pezzo di alluminio o di lega di alluminio il quale è stato elettroliticamente colorato in conformità con il procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-15.

(18.) Procedimento per la colorazione elettrolitica di alluminio o leghe di alluminio sostanzialmente come finora descritto con riferimento ad uno qualsiasi degli esempi 1-10, 14-28 e 34-39.

(19.) Pezzo di alluminio o di lega di alluminio elettroliticamente colorato, ogni volta che sia stato ottenuto con un procedimento sostanzialmente come finora descritto con riferimento ad uno qual-

.....siasì degli Esempi 1-10, 14-28 e 34-39.

SANDOZ A.G.

Gullini (Amc)

