

AÑO

Expediente núm.



940973
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **20** años, en España

a favor de

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et de nacionalidad
Electrometallurgiques, entidad francesa.
..... domiciliado en **23, rue Balzac,**

..... **PARIS, Francia.** **núm.**

por:

..... **"Procedimiento para la protección de superficies metálicas".**
.....
.....

Nº 6973

Agente Sr. **Gómez-Acebo y Modet.**

PATENTES DE INVENCION

B. 670.



240973

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la protección de superficies
"metálicas".

=====

Solicitante:

F E C H I N E Y Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, entidad francesa, domiciliada
en 23 Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

La presente invención se relaciona con un
nuevo procedimiento para la protección de superficies
metálicas.

5. El nuevo procedimiento se refiere más
particularmente al tratamiento de las capas protectoras
minerales de que están con frecuencia cubiertas las
superficies metálicas. Este tratamiento se relaciona
especialmente con capas tales como las que se obtienen
por oxidación, fosfatación, sulfuración, cromado u
10. otras operaciones químicas o electrolíticas.



Ya es conocido mejorar las capas minerales protectoras por la acción de diversos reactivos; se sabe por ejemplo, que los óxidos formados sobre los metales ligeros pueden tratarse con agua hirviendo con soluciones alcalinas, con silicatos, con ácidos grasos eventualmente sulfonados, etc... Sin embargo, las calidades de las superficies así obtenidas dejan siempre mucho que desear y, por otra parte, los tratamientos exigen, por lo general, temperaturas bastante elevadas, con frecuencia alrededor de 100°.

El procedimiento según la presente invención introduce un perfeccionamiento importante, porque hace posible la obtención de superficies metálicas más resistentes al rozamiento y a la corrosión: permite, cuando se trata de capas de óxidos obtenidos electrolíticamente, atenuar en gran medida o hasta suprimir el olor característico que estas capas desprenden por lo general. Con el nuevo procedimiento se obtiene, por otra parte, un aspecto muy atractivo de las superficies metálicas protegidas.

También es posible, por medio de este procedimiento, disminuir o impedir la absorción de la humedad por las referidas superficies, o bien, por el contrario, aumentarla, si ello fuere preciso.

Además, en los casos en que el metal debe ir recubierto de pintura, de barniz o de una hoja plástica, el tratamiento según la invención aumenta la adherencia de estos revestimientos.

Otra ventaja del nuevo procedimiento reside en la posibilidad que ofrece de operar a temperaturas



bastante bajas, hasta casi frias, lo cual evita alteraciones de las materias colorantes utilizadas para el teñido de las superficies metálicas.

- La invención se aplica a todos los metales susceptibles de ser cubiertos de una delgada capa mineral adsorbente. Puede, particularmente ser practicada sobre los metales ferrosos, los metales ligeros, los titanio, cinc, cobre, circonio u otros, así como sus aleaciones.
5. El nuevo procedimiento resulta de la comprobación ^{que} de la adsorción de una substancia orgánica por una capa mineral, sobre la superficie de un metal, es particularmente enérgica y da lugar a una protección de calidad aumentada, si esta substancia orgánica
10. tiene, en su molécula, por lo menos dos carbonos unidos uno a otro, de uniones saturadas y por lo menos, un grupo ácido, libre o combinado y, de preferencia, igualmente sustituyentes o radicales electronegativos, electropositivos o no polares, pero suficientemente pesados.
15. Se han comprobado particularmente excelentes resultados en el revestido de las capas de óxidos, gracias a la presencia de los sustituyentes electro-negativos como -Cl, -F, -Br, -SO₃H, -NO₂, -CN, -PO H₃ etc., en moléculas que tienen, por otra parte, grupos
20. -COOH libres o combinados, en forma de una sal o de un éster. Así, por ejemplo, ácidos alifáticos clorados, bromados, fluorados o clorados y fluorados, a la vez, empleados en forma de sales alcalinas o de sales de
25. aminas, permiten realizar ventajosamente el procedimiento
- 30.



según la presente invención.

5. Sin embargo, se ha observado que, de preferencia, la fuerza de los sustituyentes electronegativos no debe exceder de cierto límite. Por ejemplo, cuando una molécula contiene halógenos y grupos sulfónicos o sulfúricos, estos últimos no deben ir unidos al carbono que lleva un halógeno.

10. En las sustancias orgánicas, según la invención, los referidos grupos ácidos, libres o combinados, pueden estar constituidos por grupos que no sean $-COOH$, particularmente por grupos sulfónicos, sulfúricos, fosfónicos o fosfóricos, con la condición de que esos grupos sean por lo menos en número de 2 en la molécula, o que ésta tenga también otras sustituciones o radicales.

15. De un modo general, para que el perfeccionamiento de las calidades de las capas protectoras sea sensible, es preciso por lo menos dos grupos o sustituyentes electronegativos en la molécula y es preferible que su número sea muy superior a 2. Por ejemplo, en una sustancia que tenga a la vez grupos $-COO-$ y $-SO_3-$, es preciso, por lo menos un $-COO-$ y un $-SO_3-$ y, de preferencia, varios de uno o de cada uno de estos grupos.

20. Cuando la molécula de la sustancia elegida para la ejecución del invento, comprende grupos electropositivos, además de los grupos ácidos libres o combinados, los expresados grupos electropositivos deben ser lo más numerosos posible. Particularmente cuando la molécula contiene unos $-OH$, unos $-CHO$ ó $-NH_2$, su número excede, de preferencia, de 2. Se han obtenido



los mejores resultados con una gran acumulación de tales grupos, como sucede con los derivados ácidos de los azúcares, de los almidones, de las celulosas o de los ácidos celurónicos, algínicos o polimánurónicos, poliglicurónicos, poligalacturónicos, etc.

5. En el caso en que la substancia orgánica, según la invención lleve solamente carboxilos, sin otros sustituyentes o radicales, es preciso que por lo menos dos de los expresados grupos carboxílicos estén unidos a dos carbonos contiguos. Así, por ejemplo, los polímeros de ésteres vinílicos, modificados por la acción del anhídrido maléico - que introduce en la molécula grupos -COO- en alfa - dá resultados mucho mejores que los poliacrilatos en los que los grupos -COO- se hallan unidos a carbonos en beta.

10. Si la molécula tiene tan solo radicales no polares, además de los grupos ácidos, es preciso que estos radicales tengan pesos moleculares superiores a 15, y de preferencia superiores a 29; en efecto, los -CH₃ son insuficientes, y es preferible tener grupos de más de dos carbonos, tales como por ejemplo, los propilos, butilos, pentilos, fenilos, ciclohexilos u otros.

15. Si la molécula tiene tan solo radicales polares, además de los grupos ácidos, es preciso que estos radicales tengan pesos moleculares superiores a 15, y de preferencia superiores a 29; en efecto, los -CH₃ son insuficientes, y es preferible tener grupos de más de dos carbonos, tales como por ejemplo, los propilos, butilos, pentilos, fenilos, ciclohexilos u otros.

20. Una forma particularmente conveniente ^{de ejecución} del invento, consiste en utilizar substancias de peso molecular elevado, superior a 200 y, de preferencia, superior a 400. Lo más conveniente es que los compuestos empleados presenten pesos moleculares lo más elevados posible, particularmente mayores de 900, determinándose el límite superior por la solubilidad de la substancia



- 6 -

240973

de que se trate, en el agua o en disolventes orgánicos; la sustancia debe tener particularmente, por lo menos, una ligera solubilidad para poder ser aplicada a la capa superficial del metal. Aun cuando el trabajo es más fácil con soluciones que contengan 0,1% a 15% en peso de sustancias de revestimiento, se pueden utilizar, sin embargo, soluciones más pobres, por ejemplo de 0,01% - 0,1% en peso.

19. Para tener sustancias de pesos moleculares elevados, el mejor medio consiste en tomar polímeros, por ejemplo, copolímeros, polímeros-bloques, polímeros concatenados o acoplados, productos de condensación, sustancias naturales más o menos modificadas, etc. Cuando el número de los grupos electropositivos o electronegativos en la molécula es bastante importante, un dímero o un trimero pueden ya dar excelentes resultados. En otros casos, es preferible utilizar polímeros más elevados.

20. La importancia de las moléculas gruesas, en el revestido de capas de óxido metálico, aparece por ejemplo, cuando se emplean sales de poliestirenos sulfonados; estas sustancias aportan en efecto un progreso considerable sobre los antiguos procedimientos conocidos, que consistían en utilizar alquil o aril sulfonatos constituidos por moléculas simples que tienen un solo grupo sulfonado.

De un modo general, la composición de los nuevos productos según el presente invento, puede caracterizarse por la fórmula

30. $C_n H_h (A_a D_d E_e) (G_g K_k) (L_l M_m) P_p$

24003



en la que:

$C_n H_h$ representan una cadena hidrocarbonada en la que "n" es por lo menos igual a 2, pudiendo variar "h" entre 0 y $2n$.

5. A está constituido por uno o varios halógenos cuyo número "a" puede estar comprendido entre 0 y $(2n + 1)$.

D es un grupo sulfónico o sulfúrico y "d" está comprendido entre 0 y $2n$.

10. E designa otro grupo electronegativo tal como $-CO_3-$, $-NO_2$, $-CN$, u otro al número "e" oscilando de 0 a $1/2 n$.

G designa los radicales electropositivos tales como OH y CHO , cuyo número "g" puede oscilar de 0 a $2n$.

15. K representa los grupos NH_2 , pudiendo "k" estar comprendido entre 0 y n.

L designa los álkilos a más de 1 carbono, al número "l" comprendido entre 0 y n.

M representa unos grupos arilos, estando "m" comprendido igualmente entre 0 y n.

20. P son los grupos $-COO-$ cuyo número "p" vá de 0 a n.

Los números de los diversos sustituyentes deben además responder a las condiciones siguientes.

$(p + d + e + a)$ es superior a 2.

25. $(a + g + k + l + m)$ es superior a 1.

Cuando la molécula contiene A (halogenos) y D (grupos sulfónicos), los D deben ir unidos a unos carbonos que no tengan A.

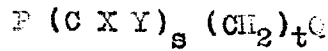
Existe un número bastante grande de

30. substancia que responden a las condiciones siguientes.

24973



anteriormente indicadas. Uno de los ejemplos característicos está constituido por ácidos alifáticos halogenados que respondan aproximadamente a la fórmula general



5. en la que:

C representa un átomo de carbono

H hidrógeno.

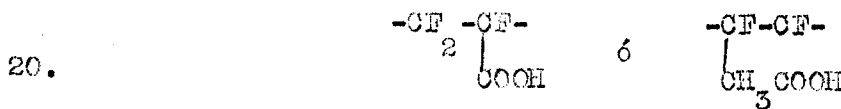
P un hidrógeno, un halógeno o un grupo polar de función ácida.

10. X e Y son dos halógenos idénticos o no.

Q es un grupo polar idéntico o no a P.

s y t son números enteros que pueden variar entre amplios límites, siendo "s" de preferencia, superior a 4 para "t" = a 0 o a 1.

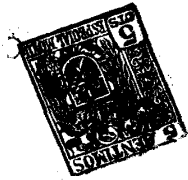
15. Una categoría importante de cuerpos convenientes para la realización del invento está constituida por substancias que contienen en su molécula, unos eslabones tales como:



Se pueden utilizar los ácidos siguientes o sus sales o ésteres: difluoro 1.1 undecanóico, dicloro 1.1 undecanóico, tricloro fenil 2 hidrógeno 2 trifluoro-propiónico, sulfocloronaftil esteárico, trifluoro

25. undecilbenceno sulfónico, trifluoro acetato dodecibenceno sulfónico; las sales de aminas tales como clorhidrato, fosfato, trifluoroacetato, etc. de dodeca-

30. fluorheptilamina; las sales del ácido beta hidrógeno tetradeca fluorheptil sulfónico de la pentadecafluoro octilamina, etc. Acidos carboxílicos alifáticos cloro



- fluorados: A (CF₂-CFCl)_uCF₂-COOH en la que A es un grupo o elemento polar o no polar, de preferencia, cloro o fluor, y "u" un número entero cualquiera, comprendido de preferencia entre 2 y 100. Entre los ácidos de esta serie, fácilmente identificables, se pueden citar los
5. productos de bajo peso molecular como:
ClCF₂-CFCl-CF₂COOH ó Cl (CF₂-CFCl)₂-CF₂COOH. Los ácidos de peso molecular elevado son difíciles de obtener puros y de identificarse de una manera indiscuti-
10. ble, pero son muy convenientes para los tratamientos de acuerdo con la presente invención. Ácidos carboxílicos polifluorados: A (CF₂)_u-COOH, en la que A es hidrógeno o fluor, y "u" un número entero superior a 5 y, de preferencia, comprendido entre 5 y 200. Ácidos
15. fosfónicos polifluorados, por ejemplo, los ácidos decafluorohexilfosfónico, hexafluoro octilfosfónico, eicosfluoro-decilfosfónico.

- Otras sustancias convenientes para la ejecución del presente invento, pueden elegirse entre
20. los ácidos polisulfónicos constituidos por polímeros o copolímeros sulfonados, eventualmente neutralizados por una base o esterificados. Se han obtenido excelentes resultados con derivados sulfonados de poliestireno, de los poli-metil-estirenos, poli-clorostirenos. Estos
25. productos pueden tener pesos moleculares muy variados que oscilan de algunos miles a varias centenas de mil.

- La proporción de sulfonación puede variar en límites muy amplios; cuando se desee tener productos
- solubles en agua, las proporciones de sulfonación
30. superiores a 0,65 dan buenos resultados.



eventualmente grupos $-CHO$, los más prácticos industrialmente son los ácidos derivados de la celulosa, de los almidones, de los azúcares o del alcohol polivinílico. Ácidos del tipo poliuronidos, como en particular los ácidos alginicos, son muy eficaces.

Las sales o ésteres de los carboxi-metil-celulosa son muy recomendables. El ácido glicólico puede reemplazarse total o parcialmente, por uno o varios homólogos superiores, lo que da ácidos celulosa-metil-glicólicos, ácidos celulosa-propiónicos, glicéricos etc.

Con objeto de evitar la alteración de las soluciones acuosas de los diversos productos con grupos $-OH$, de que queda hecho mérito, es con frecuencia conveniente añadir substancias protectoras tales como formaldehído, fenol, timol, aceite de pino, benzoato de sodio, pentaclorofenato de sodio, fluosilicato de sodio u otros agentes de conservación.

Otra clase de substancias conveniente para la ejecución del presente invento, está constituida por poliésteres más o menos solubles en agua. Estos cuerpos contienen, según la presente invención, unos grupos $-COO-$ por lo general combinados, unos $-OH$ combinados enteramente o en parte, y eventualmente otros radicales o sustituyentes. Se obtienen resultados particularmente favorables con poliésteres que resultan de la combinación de diversos ácidos, como por ejemplo: oxálico, malónico, maléico, succínico, glutárico, cámpico, azelaico, sebáico, málico, tártrico, sacárico, cítrico, quinoléico, ftálico, isoftálico, tereftálico,



Otra clase importante de productos, conforme al invento, está constituida por los polímeros y copolímeros del ácido vinilsulfónico y, particularmente los copolímeros a base de ácido vinilsulfónico con un éster, por ejemplo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, cloroacrilato de metilo, etc.

5. Tambien los polímeros y copolímeros del ácido polivinilobenceno-sulfónico pueden utilizarse.

Entre las sustancias cuyas calidades, con arreglo a la invención, proceden sobre todo de los grupos carboxílicos, se pueden citar, por ejemplo, los copolímeros del anhídrido maléico con el estireno, con el acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno u otro compuesto polimerizable. Otros productos pueden obtenerse a partir del ácido polivinílico benzóico. Tambien se pueden emplear

10. polímeros de los ácidos acrílicos sustituidos con radicales de más de 2 carbonos. Productos útiles para el revestimiento resultan de la copolimerización del ácido acrílico o de ácidos acrílicos, sustituidos con el nitrilo acrílico, o con otros derivados vinílicos tales como estireno, acetato de vinilo, etc.

15.

El anhídrido, o el ácido maléico son muy útiles para la preparación de las sustancias según el presente invento; se sobrentiende que pueden reemplazarse estos ácidos por otros ácidos orgánicos que posean grupos carboxílicos en alfa, tales como

20. los ácidos fumérico, citrácnico, itacónico, u otros.

25.

Por lo que afecta a las sustancias en las que los radicales, otros que los grupos ácidos, están constituidas principalmente por los grupos -OH ó



tetraalico, cloroftálico, ortofenileno diacético, endonctileno-tetracloro-ftálico, etc., con alcoholes, tales como: etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, polioxi-etilenos, polioxi-propilenos y los compuestos a base de oxietileno y de oxipropileno, glicerina, eritritas, Dentaeritrita, arabitól, xilitol, sorbitol, cuercitol, inositol, etc.

Se utilizan aquellos poliésteres cuya solubilidad en agua no es muy débil; es preferible, en efecto, efectuar el revestido, con soluciones que contienen de 0,01% a 5% en peso de poliéster.

Los cuerpos siguientes, citados a título de ejemplo, han dado buenos resultados: poliácido de trietileno glicol, polisuccinato de trietileno glicol, polisebacato de glicerol, politartrato de propileno glicol, polimalato de trietileno glicol, polisuccinatos de tetraoxietileno, hexa-oxietileno, de tridecaoxietileno, de glicerol, poliácidos de hexa-oxietileno o de trideca-oxietileno, policitrato de hexa-oxietileno, policitrato de tridecaoxietileno, etc.

Se pueden utilizar estos cuerpos en masas moleculares muy diversas. Se obtienen buenos resultados con pesos moleculares comprendidos entre 500 y 2000.

El medio práctico, más sencillo, para tratar las capas minerales sobre las superficies metálicas, consiste en sumergir los objetos de metal en las soluciones de las sustancias descritas, durante un tiempo suficiente para que cierta cantidad de sustancia sea absorbida por las referidas capas. Se elimina

240973



- 12 -

después el exceso de solución y los objetos se enjuagan, por lo general, antes de secarse.

5. Por lo general, el aumento de peso de los artículos a continuación del tratamiento, varía de 0,1 g. a 15 g. por m² de superficie tratada. Por lo general, este aumento está comprendido entre 1 g. y 5 g. por m² (metro cuadrado).

10. Tambien se puede operar por pulverización de la solución sobre la superficie a tratar, seguida de un agotamiento que no deja, en la capa mineral, mas que la cantidad de substancia absorbida.

15. Las substancias protectoras según el invento, contienen por definición grupos ácidos; sin embargo, se emplean por lo general, sales o ésteres de estos ácidos. En efecto, la elección del pH conveniente es importante en la realización del procedimiento, porque la rapidez de la fijación de la substancia protectora sobre la materia mineral, y la calidad de la capa obtenida, dependen del pH en el que el óptimo varía según la naturaleza misma de la materia mineral. Para materias
20. tales como óxido de aluminio, es por lo general conveniente operar en la proximidad del pH 7, pero la zona más favorable está comprendida generalmente entre 5 y 8.

25. Según la naturaleza de los materiales presentes, se utiliza como disolvente ya sea agua, ya sea uno o varios líquidos orgánicos como, por ejemplo, alcoholes, hidrocarburos clorados, ésteres, cetonas u otros. El empleo de agua como resulta el más económico, es el que
30. se practica por lo general.



- El tratamiento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 100° para las soluciones acuosas y hasta por encima de 100° en disolventes que hierven por encima de estas temperaturas: eventualmente el tratamiento se realiza a presión, a una temperatura superior al punto de ebullición de la solución.
5. En muchos casos, se puede efectuar el tratamiento a temperaturas inferiores a 50° C. por ejemplo, entre 15° C. y 40° C.; esto presenta una ventaja importante sobre los procedimientos conocidos que exigen por lo general temperaturas mucho más elevadas, con frecuencia perjudiciales al comportamiento de los tintes frecuentemente utilizados para colorear las superficies metálicas.
10. Además, ciertos depósitos de materia mineral sobre los metales sufren una elevación de temperatura; en este caso, gracias al procedimiento según la invención, se puede efectuar el revestimiento a baja temperatura.
- 15.

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran la invención.

20. EJEMPLO 1 .

- Unas placas de aluminio a 99,5% Al se han limpiado, desengrasado y después se han oxidado anódicamente en las condiciones clásicas bien conocidas; han sido enjuagadas, después de oxidación y coloreadas en un baño de tintura de VERT INDIGOSOL I.B. (*)
25. Las placas se han sumergido después en una solución acuosa hirviendo de 2 gramos por litro de sal de sodio de un ácido clorofluorado de fórmula aproximada:

30. (*) Ester sulfúrico del leucoderivado de Bz-2, Bz-2'-dimetoxi-dibenzantrona.

240973²⁵



5. $\left\{ \text{Cl} \left(\text{CF}_2 - \text{CFCl} \right)_2 - \text{CF}_2 \text{COOH} \right\}_n$ de peso molecular medio de 2670. El ácido clorofluorado contenía 31,4% de Cl y 46,5% de F. Después de haberlas mantenido en la solución durante 30 minutos, las placas se han enjuagado con agua corriente y secado. El aumento de peso era de 2,8 g/m².

Después de tratamiento, la superficie de la capa revestida de óxido es muy lisa y de tacto untoso. El color habitual de las capas de óxidos anódicos ha desaparecido por completo. Por otra parte, la superficie presenta una excelente resistencia a la corrosión,

10. EJEMPLO 2.

El mismo tratamiento que en el ejemplo 1 se ha efectuado con una solución acuosa a 2 g/l de sal de sodio de un ácido clorofluorado de peso molecular 990, de composición próxima a la que ha servido en el ejemplo 1. Este ácido clorofluorado contenía 31,3% Cl y 46% F, contra respectivamente 31,6% y 45,1% correspondiente a la composición teórica. Se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo 1.

20. EJEMPLO 3.

Se opera como en los ejemplos precedentes, pero utilizando un ácido clorofluorado de peso molecular medio de 5100 a la dosis de 1 g/l. a 80° C. El ácido estaba compuesto de 30,3% Cl y 48,5% F.

25. Las superficies tratadas presentaban las mismas ventajas que las obtenidas en los ejemplos precedentes.

EJEMPLO 4.

30. En un tratamiento, llevado a cabo del mismo modo que en el ejemplo 2, se ha utilizado una sal de



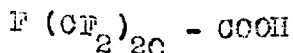
trietanolamina en lugar de la sal de sodio.

EJEMPLO 5.

Se ha operado como en el ejemplo 1, pero el revestimiento ha tenido lugar a 80° C. durante una hora.

5. EJEMPLO 6.

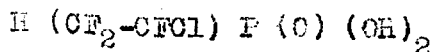
El modo operatorio general del ejemplo 1 se ha aplicado al tratamiento de las placas con una solución a 2 g/l de sal de sodio de un ácido carboxílico polifluorado a 71,2% de F de peso molecular medio de 1020; la fórmula de este ácido era sensiblemente:



Se obtuvieron muy buenos resultados.

EJEMPLO 7.

El tratamiento se efectuó según la técnica descrita en el ejemplo 1, con, como reactivo, una solución de sal de potasio de un ácido polifluoroalcohilo-fosfónico de la fórmula general:



de peso molecular de 520 alrededor.

20. EJEMPLO 8.

Las placas oxidadas anódicamente, como en los ejemplos precedentes, se tratan durante 30 minutos con una solución acuosa hirviendo que contenga, por litro, 10 g. de sal de sodio de un ácido poliestireno sulfónico. Este ácido se deriva de un poliestireno que, en solución a 10% en el tolueno presenta una viscosidad de 2,5 cps. El grado de sulfonación es de 0,92.

25.

La solución acuosa tiene un pH de alrededor de 7,8. Después del tratamiento las placas se enjuagan con agua y se secan. La superficie de las placas se hace

30.

23
240973



muy lisa y presenta una resistencia a la corrosión netamente mejorada. Además, el olor habitual de las capas de óxido anódico se atenúa considerablemente.

EJEMPLO 9 .

5. Un tratamiento análogo al del ejemplo 8 se efectuó con una solución de 5 g/l de sal de sodio de un ácido poliestireno sulfónico derivado de un poliestireno cuya solución a 10% en el tolueno presenta una viscosidad de 45,5 cps. El grado de sulfonación de este ácido era de 1, la viscosidad de la solución de sal de sodio empleada era de 7 cps; el pH era 7,7.
- 10.

La resistencia a la corrosión de las placas se ha mejorado así considerablemente y se han comprobado, además las otras ventajas indicadas en el ejemplo 8.

15. EJEMPLO 10 .

Se ha operado como en el ejemplo 8, pero la solución de poliestireno sulfonato de sodio se mantuvo a 60° C. y el tratamiento duró 6 horas. Se obtuvieron los mismos buenos resultados.

20. EJEMPLO 11.

El tratamiento según el ejemplo 8, se efectuó a 28° C. durante 14 h. Se han comprobado los mismos resultados que en el ejemplo 8, pero además el color de las placas después de tratamiento, era más vivo y más decorativo.

25.

EJEMPLO 12.

Unas placas de aluminio se han tratado como en el ejemplo 8, pero el revestimiento se efectuó con ayuda de una solución acuosa a 5 g/l de sal de sodio de un copolímero ácido vinilsulfónico/vinilsulfonato de

30.

240973

25



etilo/metacrilato de metilo; siendo el pH de la solución 8,1 las placas tratadas presentaban las mismas calidades que las del ejemplo 8.

EJEMPLO 13.

5. El copolímero ácido vinilsulfónico/vinil-sulfonato de etilo/metacrilato de metilo se empleó en solución en la ciclohexanona a 25° C. durante 8 h. para tratar las mismas placas que en los ejemplos precedentes. Después de agotamiento y secado se obtuvieron los mismos resultados que anteriormente.
- 10.

EJEMPLO 14.

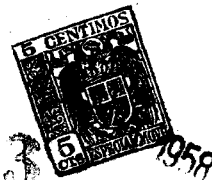
- Unas placas de aluminio, tratadas como anteriormente, se recubrieron con una solución de 2 g./l de sal de sodio de un copolímero acetato de vinilo/anhidrido maleico, que contenía alrededor de 1 enlace acetato por 1 enlace anhidrido maleico. El copolímero empleado presenta, en la ciclohexanona a 20° C. una viscosidad reducida a 1% de 0,98.
- 15.

EJEMPLO 15.

20. Se efectuaron operaciones análogas a las del ejemplo precedente, con la diferencia sin embargo, de que el revestimiento se efectuó con una solución acuosa de la sal de trietanolamina de un copolímero acetato de vinilo/anhidrido maleico que contenía alrededor de 1 enlace acetato por 1 enlace anhidrido maleico.
- 25.

EJEMPLO 16.

- El recubrimiento se efectuó con una solución acuosa de una sal de sodio de un copolímero estireno/anhidrido maleico que contenía alrededor de 1 enlace estireno por 1 enlace anhidrido maleico; este copolímero presenta,
- 30.



en la ciclohexanona 20° C., una viscosidad límite de 1,2.

EJEMPLO 17.

5. Se empleó para el recubrimiento, una mezcla de 40% de acetona con 60 partes de agua, en la que se disolvió, a la vez sal de trietanolamina de un copolímero acetato de vinilo/anhidrido maleico y poliestireno sulfonato de potasio como en el ejemplo 9. El proceso de recubrimiento duró 8 h a 38° C.

10. EJEMPLO 18.

15. Sobre unas placas, tratadas en primer lugar, como en el ejemplo 1, se efectuó el recubrimiento de la capa de óxido por medio de una solución acuosa que contenía 0,6% en peso de perfluorocaprilato de sodio $CF_3(CF_2)_6COONa$ y 0,4% de polibutacrilato de sodio. La operación se efectuó a 45° durante 6 h.

EJEMPLO 19.

20. Unas placas de aluminio comercial se desengrasaron con tricloroetileno. Después de enjuagado se les ha oxidado anódicamente en un baño sulfúrico a 20% en peso de SO_4H_2 a 66° Eé., a 20° C. a 1,5 A/dm², durante 30 minutos. Se enjuagaron después y se colorearon por sancrsión en un baño de tinte a 5 g/l de Aluminio de Durdecs RL (vendido por la Société DURAND et HUGUENIN); el proceso de tinte duró 10 minutos a 63° C; después de lavado con agua, las placas se sumergieron durante 30 minutos en una solución hirviendo que contenía 10 g/l de alginato de sodio, al que se le adicionó 0,5 g/l de fluosilicato de sodio.

30. Esta solución presentaba un pH de 6,8 y tenía una



viscosidad absoluta ^{a 20° C.} de 150 cps. Las placas se enjuagaron después y se secaron; presentaba entonces una superficie muy lisa y untuosa, su resistencia a la corrosión era excelente, y se las ha utilizado para la fabricación de artículos destinados a la industria de la alimentación.

5.

EJEMPLO 20.

Se efectuó un tratamiento análogo al del ejemplo 19, sobre placas de una aleación de aluminio al 5% de Mg; la solución de revestimiento contenía 5 g/l de un alginato de sodio cuya viscosidad absoluta era de 500 cps. (medida a 20° C. en una solución al 1%). El líquido contiene igualmente 0,1 g/l de ortofenilmonato de sodio como agente de conservación. El pH de la solución era de 6,5.

10

15.

EJEMPLO 21.

Artículos en una aleación de aluminio conteniendo alrededor de 4% Cu, 0,6% Mg. y 0,5% Mn, oxidados como en los ejemplos precedentes, se han tratado durante 30 minutos a 100° C. con una solución acuosa de alginato de propileno glicol a 10 g/l. La solución acuosa presentaba, a 20° C. una viscosidad absoluta de 200 cps. y un pH de 4,2. El recubrimiento ha dado muy buenos resultados.

20.

25.

EJEMPLO 22.

Se ha operado como en el ejemplo 19, pero utilizando una solución de recubrimiento acuosa a 1 g/l. de alginato de polioxi-propileno-glicol. Este alginato se caracteriza por una viscosidad absoluta de 500 cps. medida a 20° C. sobre una solución a 1%; la solución

30.



presentaba un pH de 4,7.

EJEMPLO 23.

5. El revestimiento de las placas del ejemplo 19 se ha efectuado por medio de una solución acuosa de celulosa-glicolato de sodio a 40 g. de este producto por litro, añadida de 0,5 g/l de timol. Este revestimiento se caracteriza por una viscosidad de 20 cps. para una solución acuosa a 2% que, por otra parte, presenta un pH de 6,5.

10. EJEMPLO 24.

Placas oxidadas como en el ejemplo 19 se recubrieron a 100° C. durante 30 minutos, en una solución acuosa a 2 g/l de sal de sodio de carboxi-metil-celulosa. Esta solución presentaba, a 20° C. una viscosidad de 250 cps. y un pH de 6,5.

15. EJEMPLO 25.

Se utilizó la misma solución que en el ejemplo 24, pero el tratamiento duró una noche a 45° C. Se obtuvieron los mismos buenos resultados que anteriormente, pero, además, el color y el aspecto general de las placas era más atractivo.

20. EJEMPLO 26.

Se efectuó un tratamiento análogo al del ejemplo 25, a 45° C. con una solución acuosa a 5 g/l de celulosa-glicolato de sodio, cuya viscosidad, a 20° C. era de 35 cps. para un pH de 6,8.

25. EJEMPLO 27.

Piezas de aleación de aluminio a 5% de Mg. se oxidaron por vía química, según el procedimiento conocido. Después se mantuvieron a 40° durante una noche, en

30.



agua que contenía 30% de alcohol etílico y 1% en peso de poliestireno-sulfonato de trietanolamina. El pH de la solución se ajustó a 6. El ácido poliestireno sulfónico del revestimiento empleado se derivaba del mismo poliestireno que el del ejemplo 8. Las placas obtenidas tenían un aspecto muy bonito y una resistencia a la corrosión netamente mejorada.

EJEMPLO 28.

Chapas de hierro fosfatadas, según el método conocido (parquerización), se sumergieron, durante 2 horas, en agua que contenía 5 g/l de polifluoro-alcoholo fosfato de sodio análogo al del ejemplo 7. La temperatura se mantuvo entre 60 y 80°. El tratamiento tuvo por efecto consolidar la capa de fosfato y dar un bello aspecto a la superficie del metal.

EJEMPLO 29.

Chapas de hierro fosfatadas se sometieron a la acción de una solución acuosa hirviendo a 10 g/l. de poliestireno sulfonato de trietanolamina como el del ejemplo 27. El pH de la solución se mantuvo en la proximidad de 7. Se comprobaron mejoras como en el ejemplo precedente.

EJEMPLO 30.

Chapas de acero fosfatadas se calentaron durante 6 h. a 60° C. en una solución acuosa que contenía 15 g./l de sal de sodio de un copolímero acetato de vinilo/ácido acrílico/anhídrido maléico, conteniendo alrededor de 1 enlace anhidrido/^{maléico} por 10 enlaces acetato de vinilo/ácido acrílico. La superficie resultante de este tratamiento presentaba un aspecto muy característico

25



y una gran adherencia para las pinturas y los barnices.

EJEMPLO 31.

Placas de aluminio tratadas previamente como en el ejemplo 1, se calentaron durante 2 horas a 80°, una solución acuosa de poliacido de tridecaoctileno, de masa molecular 1500, a 0,2% en peso. Después de enjuagadas y secadas las placas, se comprobó una mejora en la resistencia a la corrosión de las placas tratadas.

N O T A

- 10. Descrito suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien
- 15. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 26 de Marzo de 1937, n° 734.919, acogéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
- 20. Patente de Invención, por 20 años en España:

"Procedimiento para la protección de superficies metálicas"; caracterizándose por lo siguiente:

- 25. 1°.- Procedimiento para la protección de superficies metálicas, caracterizándose porque se prepara un producto para el recubrimiento de las capas protectoras orgánicas formado por tratamiento químico o electroquímico de las superficies metálicas, constituido por lo menos por una substancia orgánica que
- 30. comprende, en su molécula, por lo menos dos carbonos



240973

unidos uno a otro, a uniones saturadas, por lo menos un grupo de función ácida, libre o combinado, y además, por lo menos dos radicales o sustituyentes.

5. 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque por lo menos una de las referidas sustituciones está constituida por un radical electro-negativo.

10. 3º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque los referidos sustituyentes son halógenos.

4º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque los referidos grupos ácidos se combinan en forma de sales de base inorgánica.

15. 5º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque los referidos grupos ácidos se combinan en forma de sal de base orgánica.

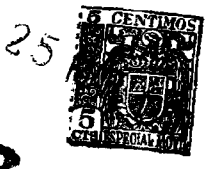
6º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque los referidos grupos ácidos se combinan en forma de ésteres.

20. 7º.- Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizándose porque el producto contiene grupos $-\text{SO}_3$ y halógenos, no estando unido ninguno de los grupos $-\text{SO}_3$ a un carbono portador de halógeno.

25. 8º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque comprende grupos electropositivos además de los referidos grupos ácidos.

9º.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizándose porque el número de grupos electropositivos es superior a 2.

30. 10º.- Procedimiento según reivindicación 1ª,



caracterizándose porque el producto se compone de grupos -COO- en los que por lo menos dos están en posición alfa uno con relación a otro.

5. 11º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el producto tiene además de los grupos écidos, tan solo unos radicales no polares a más de 1 de carbono.

10. 12º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el producto está constituido por un polímero.

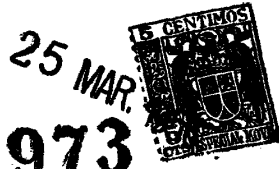
13º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque resulta de la condensación de por lo menos otras dos moléculas.

15. 14º.- Procedimiento para el tratamiento de capas protectoras inorgánicas sobre superficies metálicas, adsorbible por estas capas, constituido por ácidos carbonílicos alifáticos halogenados, libres o combinados, en forma de sales o de ésteres.

20. 15º.- Procedimiento para la protección de superficies metálicas, para el tratamiento de las capas protectoras inorgánicas sobre superficies metálicas adsorbibles por dichas capas, caracterizándose porque se obtiene un producto constituido por ácidos alifáticos cloro-fluorados cuya función ácida se elige en el grupo constituido por $-SO_3-$, $-SO_4-$, $-PO_3 =$ y $-PO_4 =$.

25. 16º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el producto obtenido está constituido por derivados sulfonados del poliestireno.

30. 17º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª,



caracterizándose porque el producto se obtiene mediante los polímeros y copolímeros del ácido vinylsulfónico.

5. 18º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque se obtiene un producto sustituido por copolímeros del anhídrido maléico con un compuesto vinílico.

16. 19º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el producto está constituido por ácidos derivados de la celulosa, de los almidones, de los azúcares y del alcohol polivinílico.

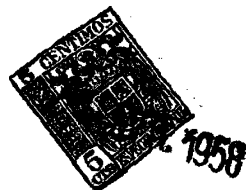
20º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el producto de recubrimiento está constituido por ácidos poliurónicos.

15. 21º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se constituye el producto de recubrimiento mediante unos poliésteres que presentan por lo menos una ligera solubilidad en agua.

20. 22º.- Procedimiento para la protección de superficies metálicas, para recubrir capas inorgánicas formadas con superficies metálicas por reacción química o electroquímica, caracterizándose porque se tratan las referidas capas con una solución de uno o de varios productos obtenidos según las reivindicaciones 1ª a 21ª, estando comprendido el pH de las referidas soluciones entre 4 y 9.

25. 23º.- Procedimiento, según reivindicación 22ª caracterizándose porque la referida solución/s acuosa y el tratamiento tiene lugar a una temperatura comprendida entre 15º C. y 100º C.

30. 24º.- Procedimiento, según reivindicación 22ª,



caracterizándose porque la referida solución tiene por lo menos un disolvente orgánico y el tratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 15° C. y el punto de ebullición de la solución.

5. 25ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 22ª, caracterizándose porque el referido producto está a una concentración de 0,01% a 15% en peso en la referida solución.

10. 26ª.- Procedimiento para la protección de superficies metálicas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintiseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1958

P. A. G. H. E. M. Y. Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P.