

386925

30



SECCION TECNICA
CLASIFICACION C
CLASE C 23
SUBCLASE e

PATENTE DE INVENCIÓN

Dossier No. 545/70.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA COBREAR QUIMICAMENTE
SUPERFICIES FERROSAS".

Solicitante:

SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad fran-
cesa, residente en 40 & 42, Rue Chance Milly,
92 CLICHY, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas, y mas particularmente, se refiere a un procedimiento para el depósito por via no electrica de cobre sobre superficies de metales ferrosos.

5.

Ya se han propuesto, anteriormente a la invención,

POOR
QUALITY

386925



numerosas soluciones de tratamiento para formar un depósito de cobre sobre superficies de metal sin utilizar corriente eléctrica. Las soluciones utilizadas han sido frecuentemente soluciones acídicas acuosas de sales inorgánicas de cobre, tales como soluciones de sulfato de cobre, en asociación con una o varias materias suplementarias que sirven para mejorar el depósito del revestimiento de cobre y/o las características del revestimiento producido.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Aunque muchas composiciones y procedimientos que se han puesto a punto hasta ahora, en general, dan satisfacción, se han encontrado ciertas dificultades cuando se ha tratado de tipos y de calidades diferentes de superficies de metal ferroso. Se ha encontrado frecuentemente que, con las composiciones y los procedimientos anteriores, cambios del tipo de metal ferroso a tratar han provocado cambios análogos en la calidad del revestimiento de cobre que se producía. Además, cuando se han utilizado estas soluciones de revestimiento de cobre para el tratamiento de hilo de acero, previamente a las operaciones de estirado del hilo, se ha encontrado frecuentemente que era difícil obtener uniformemente un revestimiento brillante, adherente. Es preciso añadir que las composiciones de la técnica anterior no tenían más que una tolerancia relativamente pequeña para el hierro ferroso. Con estas soluciones, a medida que la cantidad de hierro ferroso en el baño aumentaba, la calidad del revestimiento de cobre producido disminuía. Como consecuencia, en la práctica, se ha debido rechazar la solución de depósito no-eléctrico de cobre cuando el contenido de hierro ferroso ascendía entre aproximadamente 3'5 y 4 % de Fe^{++} , y rehacer un nuevo baño de depósito. Esto, evidentemente, es costoso, a la vez desde el punto de vis-

386925



ta del precio de las materias de tratamiento y desde el punto de vista del tiempo de tratamiento perdido cuando se detiene la cadena para instalar un nuevo baño de tratamiento. Además, este desecho del baño complica los problemas de destrucción de los residuos.

5.

La presente invención tiene, como consecuencia, por objeto proporcionar una solución mejorada de revestimiento que permite obtener revestimientos de cobre brillantes, adherentes, sobre diversas superficies de metales ferrosos, sin utilizar corriente eléctrica.

10.

La invención tiene igualmente por objeto proporcionar un procedimiento perfeccionado para formar un revestimiento de cobre brillante, adherente, sobre diversos tipos de superficies de metales ferrosas, sin utilización de corriente eléctrica.

15.

La invención tiene finalmente por objeto proporcionar una nueva composición y un procedimiento perfeccionado para formar un revestimiento de cobre brillante, adherente, sobre superficies de metales ferrosos, que toleran la formación de cantidades apreciables de hierro ferroso en la solución de revestimiento sin perjudicar la calidad del revestimiento de cobre que se produce.

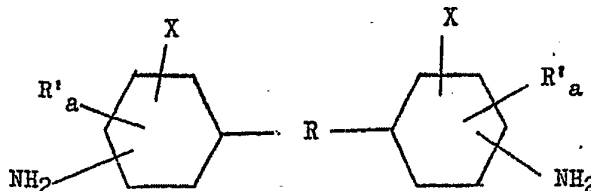
20.

Otros objetos y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto en el transcurso de la descripción que sigue.

25.

La presente invención tiene por objeto una solución ácida acuosa que contiene iones de cobre, iones halógenos elegidos entre los iones cloruro, bromuro y yoduro, un polialquilen glicol y una dianilina de fórmula:

30.



386925



- en la que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente de cadena recta o ramificada; R' es un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente de cadena recta o ramificada; X es un halógeno; y a es un número comprendido entre 0 y 2. Se ha encontrado que se puede tratar diversos tipos de superficies de metales ferrosos con esta composición sin utilizar corriente eléctrica, para formar revestimientos de cobre brillantes, adherentes, sobre las superficies de metales ferrosos. Además, estos resultados se obtienen incluso con un contenido en hierro ferroso en el baño en el punto de saturación. Se ha encontrado que este procedimiento es particularmente conveniente para el tratamiento del hilo de acero, antes de someterle a una operación de estirado, debido a que los revestimientos de cobre producidos conservan su adherencia tras la operación de estirado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Más particularmente, en la realización de la presente invención, las nuevas soluciones de depósito son soluciones ácidas acuosas que contienen iones cobre, las cuales tienen, de preferencia, un pH comprendido entre 0 y 2, y mejor aun comprendido entre 0'2 y 0'4. Los iones cobre están presentes, de preferencia, en las soluciones de depósito en cantidad comprendida entre aproximadamente 0'1 a 3'0 % en peso de la solución y, de preferencia, en cantidad comprendida entre aproximadamente 0'3 y 0'8 % en peso de esta solución. Los iones cobre pueden incorporarse en las soluciones de depósito bajo cualquier forma apropiada, por ejemplo del cobre metálico, y/o diversas sales de cobre. Las únicas condiciones son que, cualquiera que sea la forma de cobre utilizada, produzca la solución de depósito ácida acuosa que contenga el contenido
- 20.
- 25.
- 30.

386925³⁰ DIC. 1940



deseado en ion cobre, que tenga un pH comprendido en los límites deseados, y que los iones incorporados con el cobre no tengan ningun efecto perjudicial sobre la solución, o sobre su funcionamiento, o sobre la calidad del revestimiento de cobre que se produce.

5. En muchos casos, se ha encontrado que era cómodo utilizar sulfato de cobre como fuente de iones cobre, formando las soluciones de depósito ácidas. Además, con estos baños, el pH puede mantenerse en los límites deseados por adición de ácido sulfúrico. Cuando los baños de depósito ácidos acuosos utilizados contengan tales iones sulfato, estos están presentes, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente 0'1 a 30 % en peso de la solución. Se notará que evidentemente, pueden utilizarse otras sales de cobre como fuente de iones cobre, tales como el cloruro de cobre, el bromuro de cobre, el acetato de cobre, el citrato de cobre, el benzeato de cobre, el metaborato de cobre, el butirato de cobre, el formiato de cobre, los sulfamatos de cobre, y otros, y que otros ácidos pueden utilizarse para la regulación del pH del baño. Sin embargo, se notará que, utilizando otras sales o ácidos, en particular las que contienen iones halogenuros, debe prestarse atención a que las cantidades de estos últimos iones introducidos no sobrepasen las cantidades máximas que pueden estar presentes en la solución sin efecto perjudicial.

Como se ha indicado, las soluciones de depósito de la presente invención contienen iones halogenuro, elegidos entre los iones cloruro, bromuro y yoduro. Sin embargo, en muchos casos, se prefieren los iones cloruro. Cuando se utilizan los iones cloruro, estos están de preferencia en -



386925

cantidades comprendidas entre aproximadamente 0'001 y aproximadamente 10 % en peso de la solución y, de preferencia, entre aproximadamente 0'01 y 0'5 %. Cuando se utilizan iones bromuro, estos están presentes de preferencia en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0'001 y 5 % en peso y de preferencia entre aproximadamente 0'02 y 0'5 % en peso de la solución, mientras que los iones yoduro, cuando se les utiliza, están presentes de preferencia en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0'001 y 5 % en peso y de preferencia entre aproximadamente 0'01 y 0'2 % en peso de la solución. Estos se añaden ventajosamente en forma de sales de metales alcalinos.

El polialquilen glicol utilizado en los baños de depósito de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular superior a 600 aproximadamente, y, de preferencia, comprendido entre aproximadamente 1.000 y 20.000. La cantidad de polialquilen glicol en las soluciones de tratamiento varia, según el peso molecular particular del polialquilen glicol que se utilice. En general, se ha encontrado que cuanto mas elevado sea el peso molecular del polialquilen glicol, menor es la concentración necesaria para producir los resultados deseados en la solución de tratamiento. Es ventajoso que el polialquilen glicol esté presente en el baño de tratamiento en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0'001 % en peso de la solución y su concentración de saturación en el baño, estando comprendidas las cantidades preferidas entre aproximadamente 0'006 y 1'0 % en peso de la solución, las concentraciones mas elevadas se utilizan, por ejemplo, con las materias de peso molecular mas bajo, y viceversa. Además, se notará que se pueden utilizar diversos

386925



polialquilen glicoles, tales como el polietilen glicol, el polipropilen glicol, el polibutilen glicol, y otros. Entre estos, se prefieren, en general, los polietilen glicoles y, por esta razon, se hara referencia particularmente a estas materias a continuacion.

5.

Las soluciones de deposito de la presente invencion contienen tambien al menos un compuesto de dianilina, que tenga la formula indicada precedentemente. Es ventajoso que los compuestos de dianilina utilizados esten presentes en cantidades comprendidas entre 0'01 % en peso de la solucion y su concentracion de saturacion en la solucion. De preferencia, se utilizaran cantidades del compuesto de dianilina comprendidas entre 0'005 y 0'1 % en peso de la solucion.

10.

Aunque se pueden utilizar diversos compuestos de dianilina que responden a la formula precitada para dar resultados satisfactorios en las soluciones de la invencion, en muchos casos se ha encontrado que el compuesto de dianilina preferido es la p,p'-metilen dianilina. De este modo, a continuacion, se hara referencia principalmente a esta materia.

15.

Sin embargo, esto no debe tomarse como una limitacion de los compuestos de dianilina que pueden utilizarse, sino unicamente como un ejemplo de estas materias. Otros compuestos que responden a la formula anterior, que pueden utilizarse, comprenden la etilen dianilina, la butilen dianilina, la 4,4'-metilen bis (ortometilanilina) y los analogos etil, propil, y butil de esta, y otros.

20.

25.

Como se ha indicado anteriormente, se ha encontrado que los banos de deposito acidos acuosos de la presente invencion dan excelentes resultados para el revestimiento, incluso cuando los banos contienen cantidades apreciables de

30.

386925



- hierro ferroso. Como es conocido en la técnica, incluso cuando los baños estan inicialmente exentos de hierro ferroso, - cuando estos se utilizan para tratar superficies de metales ferrosos, la acción de ataque del baño provoca la disolución y la formación continua de hierro ferroso en la solución de depósito. De este modo los baños de depósito de la presente invención pueden contener tambien iones de hierro ferrosos en cantidades que van hasta el punto de saturación del hierro ferroso en el baño, con cantidades de iones de hierro ferroso comprendidas entre aproximadamente 5 y 80 gramos por litro por ejemplo. Cuando estan presentes cantidades tales de hierro ferroso en el baño, e incluso cuando el contenido en hierro ferroso es mayor que el punto de saturación del baño, se encuentra aun que se pueden producir revestimientos de cobre de excelente calidad.

- Se notará que, aunque se hayan dado ciertas limitaciones preferidas para las concentraciones de los constituyentes de las soluciones de depósito de la presente invención, estas concentraciones son solamente ejemplos de las que pueden utilizarse. Asi, en ciertos casos, pueden utilizarse tambien concentraciones de estos constituyentes que estan fuera de los límites indicados para dar resultados satisfactorios. Como consecuencia se piensa que los técnicos seran capaces facilmente de determinar la concentración de cada uno de estos constituyentes a utilizar en cada caso, según el tipo de superficie de metal ferroso a tratar, la naturaleza del revestimiento de cobre no-eléctrico que se desee, así como el tipo y la concentración de los restantes componentes en la solución de tratamiento.

- Se ha encontrado, además, que la combinación de

386925



Los diferentes constituyentes que se han indicado anteriormente produce un resultado mejorado de manera imprevisible, comparativamente a los resultados obtenidos cuando todas estas materias no están presentes en la solución de tratamiento.

5. Se ha encontrado que esto es particularmente cierto cuando se trata de la inclusión de los iones halogenuro, del polialquilen glicol y de los compuestos de dianilina en el baño de tratamiento. Si incluso uno solo de estos constituyentes no se incluye en el baño, se encuentra que no es posible obtener uniformemente el revestimiento brillante, adherente, de cobre sobre una gran variedad de superficies de metales ferrosos tratados, en particular con cantidades presentes relativamente elevadas de hierro ferroso. Como consecuencia, es importante, en la presente invención, incluir todos los constituyentes en el baño de depósito de cobre.
- 10.
- 15.

En la realización del procedimiento de la presente invención, la superficie de metal ferroso a tratar, tal como una cierta longitud de hilo de acero, se limpia en primer lugar, utilizando cualquier técnica de limpieza apropiada.

20. Si se desea, esta limpieza puede comprender un decapado ácido, por ejemplo con ácido muriático, una limpieza alcalina, por ejemplo con un hidróxido de metal alcalino y/o un permanganato de metal alcalino que contenga productos de limpieza, y puede comprender una combinación de estas limpiezas o estadios de pretratamiento.
25. Tras la limpieza, o el pretratamiento, de la superficie de acero, esta se pone en contacto con el baño de depósito de cobre de la presente invención. Según la forma particular de la superficie ferrosa a tratar, se pueden utilizar diversas técnicas de puesta en contacto, tales como la inmersión, la pulverización, la inundación y otras. Cuando la
- 30.

386925

30



5. superficie ferrosa tratada es hilo de acero, se ha encontrado que es preferible en general que el hilo sea sumergido en el baño de depósito de cobre. Durante la inmersión del hilo en el baño, el baño de depósito del cobre de la presente invención se mantiene de preferencia a una temperatura comprendida entre aproximadamente 15 y 85°C y, mejor, entre 24 y 66°C, y, en estas condiciones preferidas, las duraciones de inmersión están comprendidas, por ejemplo, entre aproximadamente 10 segundos y 10 minutos. Tras eliminación de la solución de depósito de cobre, la superficie de metal ferroso puede enjuagarse con agua y secarse.

10. Cuando la superficie ferrosa tratada según este procedimiento es hilo de acero, se puede, si se desea, tras la aplicación del revestimiento de cobre no-electrico, aplicar un lubricante apropiado al hilo recubierto, para facilitar una operación de estirado ulterior. Se pueden aplicar al hilo recubierto de cobre diversas materias lubricantes, tales como las conocidas en la técnica, por ejemplo numerosas composiciones que contienen un jabón, y a continuación de esta capa lubricante se seca sobre el hilo. El hilo puede someterse entonces a la operación de estirado deseada, y se encuentra que, tras el estirado, el acabado de cobre sobre el hilo es muy brillante y uniforme y que presenta una buena adherencia. Además, se encuentra que las soluciones de la presente invención pueden también utilizarse para formar un revestimiento de cobre que es útil como materia lubricante para las operaciones de conformado en caliente, así como revestimiento decorativo de cobre.

15. Los ejemplos siguientes no limitativos están dados a título de ilustración de la invención. En estos ejemplos

20.

25.

30.

386925



plos, las partes y porcentajes son en peso y las temperaturas son en grados centígrados salvo indicación en contra.

EJEMPLO 1

- Se han preparado cuatro litros de una solución
5. de depósito de cobre no-eléctrico que contiene: 0'6 % de cobre, en estado de sulfato de cobre, 30 ml por litro de ácido sulfúrico de 66° Baumé, 3 gramos por litro de cloruro sódico, 0'25 gramos por litro de polietilen glicol de un peso molecular de aproximadamente 4.000 y 0'125 gramos por litro de
 10. p,p'-metilen-dianilina. Para imitar un baño real en funcionamiento, se ha envejecido esta solución con lana de acero hasta obtención de un contenido en iones ferrosos de 0'5 %. El baño se lleva de nuevo con sulfato de cobre y ácido sulfúrico hasta el nivel inicial de concentración de estos constituyentes.
 15. Se decapa una longitud de 7'62 metros de hilo de acero que tiene un diámetro de 1'63 mm. durante 10 minutos a temperatura ambiente en un baño de decapado que contiene 20% de ácido muriático en volumen. El hilo se enjuaga a continuación con agua fría durante 30 segundos, se limpia durante
 20. 5 minutos a aproximadamente 80° en una solución acuosa de limpieza de hidróxido de metal alcalino-permanganato de metal alcalino. Tras enjuagado con agua fría durante 30 segundos, el hilo de acero así limpiado se sumerge en el baño de depósito de cobre, durante un minuto, a una temperatura de
 25. aproximadamente 43°. Tras enjuagado durante 30 segundos con agua fría, el hilo revestido de cobre se sumerge entonces durante 30 segundos a una temperatura de 90° aproximadamente en una composición lubricante que contiene borax, jabón, y fosfato trisódico y a continuación se seca en horno durante
 30. 3 minutos a aproximadamente 190°. El hilo se estira a conti

386925



nuación a través de dos hileras que tienen diámetros de 1'42 mm y de 1'27 mm, respectivamente, y se ha encontrado que, tras el estirado, el revestimiento de cobre sobre el hilo es muy brillante y uniforme, y tiene una excelente adherencia.

5.

EJEMPLO 2

Se preparan dos soluciones de depósito de cobre de 4 litros, que contienen ambas aproximadamente 0'6 % de Cu en estado de sulfato de cobre, 30 ml/l de H₂SO₄, 3 g/l de p_o dietilén glicol de un peso molecular de 4.000, y aproximadamente 0'6 % de Fe⁺⁺. El Fe⁺⁺ se introduce en los baños disol-

10.

viendo lana de acero en cada uno de ellos, a continuación se vuelve a llevar la concentración de cobre y de ácido hasta su concentración inicial de formación. A uno de los baños, se añaden 0'5 g/l de p,p'-metilén dianilina. Se limpian lon-

15.

gitudes de hilo de la manera descrita en el ejemplo 1, se las trata en los dos baños, se lubrica a continuación y se se ca como se ha descrito en el ejemplo 1. El hilo se estira a

20.

continuación a través de dos hileras, reduciendo el área de su sección transversal en aproximadamente un 20 %. El hilo tratado en el baño que contiene p,p'-metilén dianilina tiene una mejor adherencia tras estirado que el hilo tratado en el baño sin p,p'-metilén dianilina.

EJEMPLO 3

Se repite el método operatorio del ejemplo 1, salvo en que se reemplaza la metilén dianilina por la 4,4'-metilén bis (orto-cloranilina) en la solución de depósito de cobre. Tras tratamiento de hilo de acero de la manera descrita en el ejemplo 1, se encuentra que los resultados obtenidos son prácticamente equivalentes a los obtenidos en el ejemplo 1.

25.

30.

EJEMPLO 4

386925 80



5. Se prepara una solución de depósito de cobre que contiene 30 ml/l de ácido sulfúrico, 24 gramos por litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0'5 % de Fe^{++} , 0'5 gramos por litro de p,p'-metilén dianilina, 0'5 gramos por litro de polietilén glicol que tiene un peso molecular de 4.000 y 0'25 gramos por litro de yoduro de sodio. Se trata hilo de acero en el baño de la misma manera que en ejemplo 1, y se obtiene un revestimiento que tiene una calidad comparable a la obtenida en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5

10. Se repite el modo operatorio del ejemplo 4 salvo que se reemplaza los 0'25 gramos por litro de yoduro sódico por un gramo por litro de bromuro de sodio y se obtiene un revestimiento comparable.

EJEMPLO 6

15. Se prepara una solución de depósito de cobre que contiene 24 gramos por litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 % de ácido sulfúrico, 0'5 % de Fe^{++} , 0'25 gramos por litro de p,p'-metilén dianilina, 3 gramos por litro de cloruro sódico y 0'25 gramos por litro de polietilén glicol que tiene un peso molecular de 20.000. Se trata hilo de acero en la solución de la misma manera que en ejemplo 1, y se obtiene un revestimiento de cobre comparable, brillante, adherente.

EJEMPLO 7

25. Se prepara una solución de depósito de cobre semejante a la del ejemplo 6, pero sin el polietilén glicol. Se trata el hilo de acero en el baño a la vez antes y después de la adición de un gramo por litro de polietilén glicol que tiene un peso molecular de 2.000. Se encuentra que el revestimiento de cobre obtenido cuando el baño contiene polietilén glicol es de calidad mucho mejor que el obtenido sin el polietilén glicol.

30.

386925

30



EJEMPLO 8

Se prepara un baño de depósito de cobre no-electri-
co de 4 litros que contiene 30 ml/l de H_2SO_4 concentrado, 24
g/l de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, y 0'43 % de Fe^{++} . Se introduce el hierro
5. disolviendo tampones de lana de acero en el baño. Tras enve-
jecimiento, los contenidos en ácido y en cobre se vuelven a
llevar a su nivel inicial. Se añaden al baño 20 cm^3 de una
solución que contiene 20 % peso/volumen de p,p'-metilen dia-
nilina, 20 % peso/volumen de polietilón glicol de peso mole-
10. cular 4.000, y 20 % volumen/volumen de ácido muriático. Se ca-
lienta el baño a 43° y se trata en él una cierta longitud de
hilo de acero limpiado previamente. Se encuentra que el re-
vestimiento de cobre obtenido tiene un buen brillo y una fue-
na adherencia. A continuación, se envejece el baño con lana
de acero hasta un total de 10'0 % de hierro. Se vuelve a lle-
15. var periódicamente la concentración de cobre y de ácido hasta
su concentración inicial. Se trata de nuevo una cierta longi-
tud de hilo en el baño que tiene esta concentración elevada
de hierro, y el revestimiento obtenido tiene una calidad tan
20. buena como la obtenida para la concentración mas baja de hie-
rro.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
25. hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-
teren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a la solicitud de patente presentada
en Norteamérica bajo el nº 889.309 de 30 de diciembre de 1970,
30. accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los -



386925

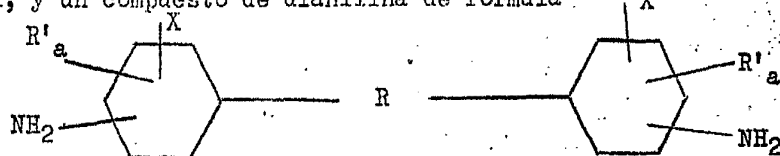
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para cobrear químicamente superficies ferrosas"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1º.- Procedimiento para cobrear químicamente superficies ferrosas, caracterizado porque se trata la superficie de metal ferroso a recubrir con una solución ácida acuosa que comprende iones cobre, iones halogenuro, elegidos entre los iones cloruro, bromuro y yoduro, un polialquilen glicol, y un compuesto de dianilina de fórmula

10.

en la que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente de cadena recta o ramificada, R' es un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente de cadena recta o ramificada, X es un halógeno y a es un número de 0 a 2, y se mantiene esta solución en contacto con la superficie de metal ferroso durante un tiempo suficiente para efectuar la formación de un revestimiento de cobre.



15.

20. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la solución de depósito de cobre, con la cual la superficie de metal ferroso se ponen en contacto, contiene iones cobre en cantidad comprendida entre aproximadamente 0'1 y 3% en peso, iones halogenuro en cantidad comprendida entre aproximadamente 0'001 y 10 % en peso, el polialquilen glicol en cantidad de al menos aproximadamente 0'001 % en peso, y el compuesto de dianilina en una cantidad de al menos 0'01 % en peso.

20.

25.

1/24.

386925

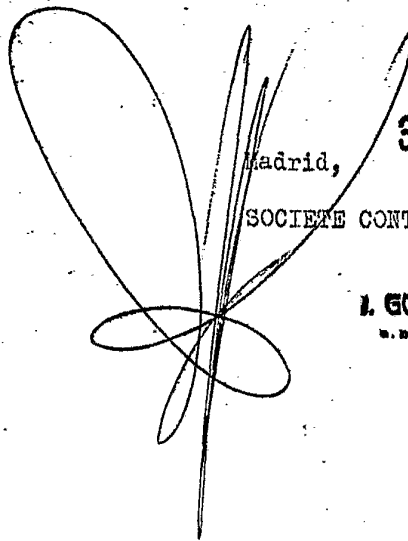
30 DIC 1970

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque el polialquilen glicol en la solución de depósito de cobre tiene un peso molecular comprendido entre aproximadamente 600 y 20.000.

5. 4º.- Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque los iones halogenuro en la solución de depósito de cobre son iones cloruro, el compuesto de dianilina es la p,p'-metilen dianilina, y el polialquilen glicol es un polietilen glicol.

10. 5º.- Procedimiento para cobrear químicamente superficies ferrosas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

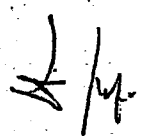


Madrid,

30 DIC. 1970

SOCIETE CONTINENTALE PARKER

L. GOMEZ ACEBO Y MODER
a. n. Firmado: E. Hernández P.



POOR
QUALITY