

Y/Ref: RL552  
O/Ref: OG. 20.927.-MI



386935

386935

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE e 23  
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" METODO DE PROTECCION DE UNA SUPERFICIE METALICA DECORATIVA  
EXPUESTA, CONTRA SU MANCHADO, MARCADO Y ENSUCIADO "

-----

Solicitante: La Compañía norteamericana: ALLEGHENY LUDLUM  
INDUSTRIES, INC., domiciliada en Oliver Build-  
ding, PITTSBURGH, Pennsylvania 15222 (U.S.A.).

-----

Inventor: Don Charles Dean Boyer.

-----

386935



304

Extracto de la descripción

Método para dotar a una superficie metálica decorativa expuesta de protección contra su manchado, marcado y ensuciado, que comprende las operaciones de revestir la

5. superficie con una solución acuosa que contiene iones de magnesio, amonio, cromato y fosfato y curar dicho revestimiento.

Artículo compuesto que comprende una capa de metal provista de una superficie decorativa expuesta y por

10. lo menos una capa de un revestimiento sustancialmente insoluble en agua, transparente y curado, que ofrece protección contra el manchado, marcado y ensuciado, cuyo revestimiento curado está constituido por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.

-----

15. La presente invención se relaciona con un método de protección de una superficie metálica decorativa contra su manchado, marcado y ensuciado y con un artículo compuesto que comprende una capa de metal y un revestimiento que protege al metal contra su manchado, marcado y ensuciado.

20. Numerosos artículos manufacturados, tales como grifos y paneles de construcción, presentan superficies metálicas decorativas, por ejemplo de acero inoxidable. Estas superficies necesitan protección por estar sometidas a unas severas condiciones de uso. Son arañadas, ensuciadas por aceites naturales de la piel y otros contaminadores presentes en las manos, atacadas por diversas condiciones atmosféricas y manchadas por diferentes disolventes y sustancias químicas.

25.

Se ha dedicado considerable tiempo y dinero al

386935 3



desarrollo de revestimientos que protejan las superficies metálicas. He descubierto que unos revestimientos curados de cationes magnésicos y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo protegen a las superficies metálicas sin afectar a su aspecto.

En consecuencia, es un objeto de esta invención proporcionar un método de protección de una superficie metálica decorativa contra su manchado, marcado y ensuciado.

Otro objeto es la provisión de un artículo compuesto que comprende una capa de metal y un revestimiento que protege al metal contra su manchado, marcado y ensuciado.

El método de esta invención comprende las operaciones de revestir el metal a proteger con una solución acuosa que contiene iones de magnesio, amonio, cromato y fosfato y curar el revestimiento para hacerlo sustancialmente insoluble en agua. En esta solicitud, el término "ion fosfato" incluye todos los iones relacionados con el ácido fosfórico en una solución acuosa. Así, a las especies  $PO_4H_2$ ,  $PO_4H_3$ ,  $PO_4H$  y  $PO_4$  y a cualesquiera aniones polímeros oxiaácidos de fósforo se hace colectivamente referencia por ion fosfato. Análogamente, el  $CrO_3$  en solución puede existir como  $CrO_4$ ,  $Cr_2O_7$ , etc., así como en varias formas protonadas, todas ellas incluidas en el término "ion cromato".

Los iones, es decir, magnesio, amonio, cromato y fosfato, pueden suministrarse de varias maneras. El ion magnesio puede suministrarse como óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato, fosfato o cromato. El ion amónico puede suministrarse como amoníaco sin combinar, hidróxido amónico acuoso o como las sales fosfatos, cromatos, carbonatos o bicarbonatos. El ion fosfato se suministra más convenientemente como

386935



- ácido ortofosfórico. También puede suministrarse como fosfato magnésico, fosfato amónico o fosfato magnésico-amónico. El ion cromato puede suministrarse como trióxido de cromo o como las sales cromatos o dicromatos de magnesio o amonio.
5. Cuando los iones amónicos o magnésicos se suministran como sus sales fosfatos o cromatos, las proporciones de la composición en la solución se limitan a las proporciones de la composición en las particulares sales empleadas. Sin embargo, pueden producirse variaciones en las proporciones de la
10. composición añadiendo magnesio o amonio extras como uno de los otros compuestos aceptables. El método más conveniente de producción de la solución de revestimiento consiste en emplear hidróxido magnésico, ácido ortofosfórico, hidróxido amónico acuoso concentrado y trióxido de cromo.
15. Los iones magnésicos, amónicos, cromatos y fosfatos se hallan proporcionalmente presentes en la solución acuosa en un 0,01 a un 28% molar de ion magnésico, 5 al 22% molar de ion amónico, 4 al 26% molar de ion cromato y 33 al 67% molar de ion fosfato y preferiblemente 16 al 26% molar
20. de ion magnésico, 7 al 15% molar de ion amónico, 7 al 21% molar de ion cromato y 45 al 65% molar de ion fosfato. El magnesio se necesita para hacer sustancialmente insoluble en agua al revestimiento curado y disminuir los tiempos de curado a unos períodos razonables. Cuando los revestimientos curados formados a partir de soluciones con menos del
25. 0,01% molar de ion magnésico no son insolubles en agua, se impone un límite inferior igual al indicado. Cuando el 28% molar es el límite de la solubilidad del ion magnésico en la solución de revestimiento, se impone como límite superior el señalado 28% molar. El ion cromato ayuda a dar al
- 30.



386935

30

- revestimiento su transparencia y es necesario para hacerlo sustancialmente insoluble en agua después de su curado. Unas soluciones con menos del 4% de ion cromato producen unos revestimientos curados opacos y las soluciones con más del 26% molar de dicho ion producen unos revestimientos manchados que requieren excesivos tiempos de curado. El ion amónico ayuda también a dar al revestimiento su transparencia. Las soluciones con menos del 5% y más del 22% molar de ion amónico producen unos revestimientos curados opacos. El ion fosfato es necesario para hacer ácida la solución. Un nivel mínimo del 33% molar de ion fosfato es necesario para que se disuelvan adecuadamente los otros iones de la solución. Se fija un límite superior del 67% molar de ion fosfato, pues con niveles más altos no se obtendrán un buen curado y claridad. Cuando este ion excede del 67% molar, hay deficiencia de otros iones.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- La concentración de iones magnesio, amonio, cromato y fosfato en el agua no deberá ser superior aproximadamente a 1,5 moles de iones por 100 ml de agua y preferiblemente no será superior a 0,8 mol de iones por 100 ml. de agua. Las soluciones con concentraciones superiores a 1,5 presentan un nivel de sólidos demasiado elevado y producen un revestimiento turbio y burbujeante. Por otra parte, no parece haber una concentración mínima de iones en el agua. Cualquier composición que produzca un revestimiento transparente continuará dándolo al incrementarse la proporción de agua. El único efecto de la dilución es una disminución del espesor del revestimiento. A efectos prácticos, se ha fijado un límite inferior de 0,01 mol de iones por 100 ml. de agua. Un límite inferior preferido es el de 0,25
- 20.
  - 25.
  - 30.

386935



mol de iones por 100 ml de agua.

- Puede añadirse un agente humectante a la solución de revestimiento para asegurar la mejor acción humedecedora posible en la superficie metálica. El uso de agentes humectantes es dáscrecional y en modo alguno necesario. Agentes humectantes típicos son el "Wetanol" (Glyco Products, Inc., Nueva York, Nueva York) y Alkanol HCS (E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware).
- 5.

- Puede emplearse cualquiera de los métodos de revestimiento bien conocidos. La invención no depende del uso de ningún método particular. Ilustrativos de éstos son los de revestimiento por inmersión, por flujo, por pulverización, a rodillo y por rotación.
- 10.

- El revestimiento deberá curarse para hacerlo sustancialmente insoluble en agua. El curado es un proceso que depende del tiempo y de la temperatura del mismo. A temperaturas más altas se requieren unos tiempos más cortos y viceversa. Unas temperaturas de curado, es decir, las temperaturas en las superficies metálicas, que varían entre 204,4°C y 1037,7°C, se han empleado satisfactoriamente con tiempos comprendidos entre dos segundos y cuatro horas.
- 15.
- 20.

- Pueden aplicarse varios colores y tintes al revestimiento variando la temperatura de curado. Esto permite que ciertos metales, por ejemplo el acero inoxidable, admita un aspecto cromático sin tratamiento, por ejemplo teñido térmico, del metal, También puede variarse el color ajustando la proporción relativa de iones magnesio, amonio, cromato y fosfato presentes en la solución acuosa del revestimiento y/o ajustando el grosor del revestimiento curado. Entra también en el ámbito de la invención la adición de pigmentos, colo-
- 25.
- 30.

386935



rantes y otros agentes químicos para alterar el color del revestimiento.

El artículo de esta invención está constituido por una capa de metal dotada de una superficie decorativa dispuesta visiblemente y por lo menos una capa de un revestimiento durado, transparente y sustancialmente insoluble en agua, que ofrece protección contra el manchado, marcado y ensuciado, dispuesta en relación adherente sobre la superficie decorativa. El revestimiento está constituido por cationes magnéticos y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo. No se establece ningún límite en el grosor del revestimiento, aunque cada capa no deberá exceder de 0,0127 mm. Unas capas de un grosor superior al indicado requieren una excesiva cantidad de solución de revestimiento y adquieren un aspecto escarchado durante el curado.

Aunque la invención se considera adaptable a una amplia variedad de superficies metálicas, que incluyen acero inoxidable, latón, aluminio, plata, zinc, cobre, acero carbónico ordinario, plomo, cromo, níquel, chapa de oro, cromo negro y platino, el acero inoxidable es probablemente el metal decorativo más importante y, en consecuencia, lo que sigue está dirigido a versiones de acero inoxidable. Este presenta una tendencia muy notable a mostrar arañaduras y marcas que no pueden eliminarse fácilmente por ningún medio comercial conocido, sin destruir su aspecto uniforme.

Los guarnecidos o adornos de acero inoxidable, por ejemplo para automóviles, que presentan una superficie de contacto con un cuerpo metálico menos noble que el acero inoxidable en la serie electromotriz, por ejemplo una carrocería de automóvil de acero carbónico, y una superficie

386935

30 DIC



de exposición presente a la vista, constituyen una versión particular de esta invención. Otra particular versión la constituyen los conjuntos formados por miembros guarnecedores de acero inoxidable y miembros de cuerpos metálicos.

5. Como es sabido, el acero inoxidable cumple una finalidad particularmente deseable en las aplicaciones en que se requiere brillo y resistencia a la corrosión, siendo idealmente adecuado para su empleo en adornos o guarnecidos para automóviles. Sin embargo, como la mayoría de las carrocerías
10. de automóviles están construidas de acero carbónico, el uso de acero inoxidable puede tener por resultado una corrosión galvánica. El acero carbónico es anódico para el acero inoxidable y generalmente se corroe en las proximidades de éste último y en presencia de un electrolito, tal como humedad.
15. Sin embargo, la corrosión galvánica puede evitarse si se coloca un material aislante entre el acero carbónico y el inoxidable, por ejemplo en la superficie de contacto del miembro de adorno de acero inoxidable. El revestimiento descrito en esta solicitud es particularmente adecuado, puesto que sirve
20. de aislante y proporciona protección a la superficie expuesta contra su manchado, marcado y ensuciado.

Los siguientes ejemplos ilustran varios aspectos de la invención.

Ejemplo I

25. Se revistieron por inmersión muestras de acero inoxidable A.I.S.I. tipo 434, de 0,469 mm. de grosor, en una solución acuosa que contenía iones de magnesio, amonio, cromato y fosfato. Los iones se hallaban proporcionalmente presentes en la solución en un 22,5% molar de ion magnesio, un 9,5%
30. molar de ion amonio, un 12,5% molar de ion cromato y un 55,5%

386935

30



molar de ion fosfato. La concentración molar de los iones especificados en la solución era de 0,420 mol de iones por 100 ml de agua. La mitad de las muestras presentaba un acabado de recocción brillante y la otra mitad tenía un acabado mate. Se curaron todas las muestras durante 1xminuto en un horno a temperaturas comprendidas entre 287,7 y 648,8°C. Las muestras recocidas y brillantes tenían revestimientos de 0,00101 a 0,004267 mm y las muestras de acabado mate tenían revestimientos comprendidos entre 0,001092 y 0,005283 mm. La siguiente tabla I indica el aspecto del revestimiento. Obsérvese cómo cambia el aspecto con la temperatura de durado.

TABLA I

	<u>Tiempo de curado (minutos)</u>	<u>Temperatura de curado (°C)</u>	<u>Aspecto del acabado con recocción brillante tipo 434</u>	<u>Aspecto del acabado mate tipo 434</u>
	1 minuto	287,7	Dorado oscuro	Dorado amarillo medio
15.	"	315,6	Dorado medio	Dorado pardusco
	"	371,1	Dorado amarillo claro	Gris tostado
	"	426,6	Tinte dorado amarillo	Tinte tostado, gris claro
	"	454,4	Tinte tostado	Tinte tostado, gris claro
	"	482,2	Sustancialmente incoloro	Tinte verde grisáceo
20.	"	509,9	Sustancialmente incoloro	Tinte verde grisáceo
	"	537,7	Sustancialmente incoloro	Tinte verde grisáceo
	"	593,3	Gris turbio claro	Gris
	"	648,8	Gris azulado turbio	Tinte tostado gris.

Las muestras de acabado con recocción brillante y mate que fueron curadas a 509,9 y 537,7°C, se sometieron a una

386935



serie de ensayos. Los resultados favorables de éstos se indican a continuación.

Resistencia a los disolventes, ácidos y álcalis

No se observó ningún deterioro del revestimiento después de sumergirse las muestras en acetona, acetato metílico, benceno, queroseno, metil-etil-cetona, tolueno, alcohol metílico y xileno durante un período de 5 días.

Soluciones concentradas y diluidas de ácidos nítrico, clorhídrico, fosfórico y acético no dañaron el revestimiento después de 24 horas de exposición.

El ácido fluorhídrico concentrado y diluido causó cierto deterioro del revestimiento. El ácido fluorhídrico concentrado decoloró el revestimiento después de 4 horas. El ácido fluorhídrico diluido produjo una mancha en la interfase del revestimiento y la superficie metálica al cabo de 6 horas.

Unas soluciones concentradas y diluidas de ácido sulfúrico causaron cierto ligero picado de la muestra bajo el revestimiento. Sin embargo, la continuidad, por ejemplo la resistencia eléctrica, del revestimiento, no resultó afectada después de 24 horas de prueba.

El hidróxido amónico concentrado y diluido no afectó al revestimiento al cabo de 6 horas.

El hidróxido sódico en concentraciones del 61 y 10% no afectó al revestimiento después de 6 horas. Una concentración del 25% de hidróxido sódico calentado a una temperatura de 93,3°C, eliminó todo el revestimiento en un período de 5 a 10 minutos.

Resistencia a la suciedad y a la abrasión

Se aplicaron marcas digitales y varios tipos de su-



ciudad al revestimiento, eliminándose fácilmente mediante frotamiento.

- Se ensayó una muestra recocida brillante con un probador de abrasión. Dos ruedas de carburo de calcio cauchutado,
5. de 12,7 mm. de anchura por 63,49 mm. de diámetro, cada una de las cuales producía una fricción de 1000 g. sobre la superficie revestida, se desplazaron por un círculo de 88,89 mm. de diámetro mientras eran accionadas por las muestras puestas en rotación. Cualquier revestimiento que resista 100 ciclos
10. de esta prueba se considera muy bueno. El revestimiento ensayado resistió 800 ciclos sin que se perjudicara su continuidad. Esto indica que es muy duro y que ofrecería una elevada resistencia al marcado y manchado.

Resistencia al ambiente atmosférico

15. Unas muestras revestidas, que se colocaron en una vitrina húmeda, en la que se controló la humedad a un 92%, no revelaron ninguna eflorescencia ni ningún otro efecto nocivo.

- Se colocaron muestras revestidas y sin revestir en
20. automóviles de la zona de Pittsburg (Pensilvania) para su evaluación en un "programa de corrosión invernal"; en los automóviles que incluían las muestras sin revestir se evidenció una corrosión galvánica, pero no en aquéllos que incluían las muestras revestidas.

25. Se ensayó una muestra recocida y brillante en un probador de resistencia a los agentes atmosféricos durante 2.292 horas, sin ningún daño evidente para el revestimiento. Esto se considera equivalente a 7 años de exposición atmosférica.

386935

300



Resistencia a laformabilidad

No se observaron resultados adversos en muestras cortadas.

5. En el lado convexo de una muestra revestida se observó cuarteamiento después de doblarse.

Ejemplo II

10. Se revistieron a rodillo dos tiras de acero inoxidable A.I.S.I. tipo 304, de 0,634 mm de grosor, con dos diferentes soluciones acuosas que contenían iones de magnesio, amonio, cromato y fosfato. Una de las tiras presentaba un acabado con recocción brillante y la otra tenía un acabado por fricción. La siguiente tabla II indica la concentración general en que se hallaban proporcionalmente presentes los iones en las soluciones.

15.

TABLA II

<u>Iones</u>	<u>Solución A (% molar)</u>	<u>Solución B (% molar)</u>
Ion magnesio	22,8	21,3
Ion cromato	12,4	18,4
Ion fosfato	55,1	51,5
20. Ion amonio	9,5	8,8

La concentración molar de los iones en las soluciones A y B eran respectivamente de 0,91 y 1,05 moles de los iones especificados por 100 ml de agua.

25. Las tiras revestidas se dividieron en una serie de muestras que se curaron a temperaturas comprendidas entre 332,2 y 553,3°C durante un período de 2 minutos. Seguidamente se midió el color de las muestras. Se obtuvieron valores cromáticos usando un medidor esférico de laboratorio para colores y diferencias de colores, Modelo D25, de Hunter Associates (McLean, Virginia).

30.



La siguiente Tabla III indica el acabado de las muestras antes del revestimiento, la solución de revestimiento usada, la temperatura de curado, el grosor calculado del revestimiento después del curado y los valores cromáticos:

5.

TABLA III (a continuación)

A large, empty triangular shape is drawn on the page. It is formed by three solid black lines: a horizontal top edge, a horizontal bottom edge, and a diagonal line connecting the left ends of these two horizontal edges. The interior of the triangle is completely blank, suggesting it was intended to contain a table or other content that is missing from this scan.

TABLA III

Muestra	Acabado	Solución de revestimiento	Temperatura de curado (°C)	Grosor del revestimiento (milímetros)	Color		
					a	b	Δ E
1	por fricción	Sin revestir	-	-	+2,6	0	88,5
2	"	A	332,2	0,001066	+8,4	6,3	79,2
3	"	"	387,7	0,001320	+7,8	5,8	78,8
4	"	"	443,3	0,001854	+6,1	4,5	80,2
5	"	"	498,8	0,001473	+5,4	4,4	79,7
6	"	"	553,3	0,001803	+4,5	3,9	80,2
7	"	B	332,2	0,001524	+17,7	17,5	77,5
8	"	"	387,7	0,001295	+11,3	10,6	84,0
9	"	"	443,3	0,002006	+12,7	14,3	83,2
10	"	"	498,8	0,000609	+5,8	4,7	79,1
11	Recocción brillante	Sin revestir	-	-	+3,9	0	59,4
12	"	A	332,2	0,001625	+9,7	12,0	60,0
13	"	"	332,2	0,000507	+5,7	7,1	55,4
14	"	"	332,2	0,001549	+10,3	11,9	58,5

386935

30





- El término L se refiere a la claridad del color y corresponde a la escala de claridad usada en el sistema cromático Munsell. Unos bajos valores de L se hallan asociados a superficies mates, mientras que unas superficies brillantes producen unos valores L numéricamente grandes.
5. L<sub>1</sub> indica la cantidad de negro o blanco contenida en la tonalidad (color). Unos superiores valores L están más cerca del blanco y unos valores inferiores de L más cerca del negro. El término "a" requiere un signo prefijo positivo o negativo para indicar la presencia de tonalidades rojas o verdes. El prefijo positivo se utiliza para tonalidades rojas y el prefijo negativo para tonalidades verdes. La cuantía del número indica la intensidad o magnitud de la particular tonalidad presente en el color total. El término "b" es similar, indicando el prefijo positivo una tonalidad amarillenta y el prefijo negativo una tonalidad azulada. La magnitud del número indica la intensidad o proporción de amarillo o azul presente en el color total. El valor  $\Delta E$  es una diferencia cromática calculada que existe entre el patrón seleccionado y la muestra objeto de examen. Es igual a la raíz cuadrada de  $(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$ . Las muestras sin revestir 1 y 11 se usaron como patrón seleccionado. El valor de caliginosidad es una relación entre la intensidad de la luz difundida y la luz reflejada, por 100. Los espejos de rodio normales tienen un valor de caliginosidad de 11,0, mientras que las superficies tratadas con chorro de arena presentan unos valores caliginosos próximos a 100.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Un estudio de la Tabla III revela cómo puede comunicarse una amplia variedad de colores al revestimiento variando la solución del mismo, la temperatura de curado,

30.



30

el acabado del material y/o el espesor del revestimiento. Los ensayos muestran valores L comprendidos entre 55,4 y 70,0, unos valores "a" comprendidos entre -1,5 y +1,6 y unos valores "b" que varían entre 4,5 y 17,7.

5. Resultará evidente para los expertos en la materia que los nuevos principios de la invención aquí descritos en relación con ejemplos específicos de la misma, sugerirán otras diversas modificaciones y aplicaciones de aquella. En consecuencia, se desea que al considerar el ámbito de las adjuntas reivindicaciones, éstas no se limiten a los ejemplos específicos de la invención aquí descritos.

N O T A

15. La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "METODO DE PROTECCION DE UNA SUPERFICIE METALICA DECORATIVA EXPUESTA, CONTRA SU MANCHADO, MARCADO Y ENSUCIADO", con Prioridad de la solicitud de Patente en U. S. A. Serial nº 437, de fecha 2 de Enero de 1970, según las características esenciales de las siguientes:

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

20. 1ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, que comprende las operaciones de revestir dicha superficie con una solución acuosa que contiene iones de magnesio, amonio, cromato y fosfato y curar dicho revestimiento para hacerlo sustancialmente insoluble en agua.

25. 2ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 1ª, en el que los citados iones se hallan proporcionalmente presentes en la citada

30.



solución acuosa en un 0,01 a un 28% molar de ion magnesio, 5 a 22% molar de ion amonio, 4 a 26% molar de ion cromato y del 33 al 67% molar de ion fosfato.

- 3ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 2ª, en el que dichos iones se hallan proporcionalmente presentes en la citada solución acuosa entre el 16 y el 26% molar de ion magnesio, 7 a 15% molar de ion amonio, 7 a 21% molar de ion cromato y 45 a 65% molar de ion fosfato.
5. 10.

- 4ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 1ª, en el que la citada solución acuosa tiene una concentración molar de dichos iones comprendida entre 0,01 y 1,5 moles de tales iones por 100 ml de agua, aproximadamente.
- 15.

- 5ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 4ª, en el que la citada concentración molar de dichos iones en la referida solución acuosa está comprendida entre 0,25 y 0,8 mol de aquéllos por 100 ml de agua, aproximadamente.
- 20.

- 6ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 1ª, para proporcionar un revestimiento coloreado, que incluye la operación de añadir pigmentos o colorantes a la solución acuosa del revestimiento.
- 25.

- 7ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 1ª, en el que el citado reves-
- 30.



timiento se cura mediante calentamiento de la referida superficie metálica a una temperatura de 204,4 a 1037,7°C aproximadamente, durante un período de 2 segundos a 4 horas, aproximadamente.

5. 8ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 1ª, adaptado para proteger una superficie metálica seleccionada entre el grupo consistente en acero inoxidable, latón, aluminio, plata, zinc, cobre, acero carbónico ordinario, plomo, cromo, níquel, oro, platino y aleaciones de dichos metales.

10. 9ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 8ª, en el que dicha superficie metálica es de acero inoxidable.

15. 10ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 1ª, adaptado para proteger una superficie de acero inoxidable, en el que los referidos iones se encuentran proporcionalmente presentes en la solución acuosa en un 0,01 a un 28% molar de ion magnesio, del 5 al 22% molar de ion amonio, del 4 al 26% molar de ion cromato y del 33 al 67% molar de ion fosfato, y en el que la referida solución acuosa tiene una concentración molar de dichos iones comprendida entre 0,01 y 1,5 moles de tales iones por 100 ml de agua, aproximadamente.

20. 11ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según reivindicación 1ª, adaptado para proteger un artículo compuesto que comprende una capa de metal dotada de





300

una superficie decorativa expuesta y por lo menos una capa de un revestimiento curado y sustancialmente insoluble en agua, que protege a dicho metal contra su manchado, marcado y ensuciado, y que se halla adherido a dicho metal, estando

5. constituido tal revestimiento por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.

12ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 11ª, en el que cada capa de dicho revestimiento tiene un grosor inferior a 0,0127 mm. aproximadamente.

10.

13ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 11ª, en el que dicho metal es seleccionado entre el grupo consistente en acero inoxidable, latón, aluminio, plata, zinc, cobre, acero carbónico ordinario, plomo, cromo, níquel, oro, platino y aleaciones de estos metales.

15.

14ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 13ª, en el que dicho metal es acero inoxidable.

20.

15ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 11ª, en el que el citado revestimiento curado e insoluble en agua es transparente y sustancialmente incoloro.

25.

16ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 11ª, en el que el citado reves-

30.



timiento curado e insoluble en agua es transparente y coloreado.

5. 17ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 11ª, en el que dicho metal es acero inoxidable y en el que cada capa del revestimiento tiene un grosor inferior a 0,0127 mm. aproximadamente.

10. 18ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, adaptado para proteger un miembro de adorno de acero inoxidable, en el que se configura una tira de este metal en forma de miembro de adorno o guarnición dotado de una superficie expuesta y por lo menos de una superficie de contacto, según reivindicación 1ª y que comprende el revestimiento de  
15. dicha superficie de contacto con una solución acuosa que contiene iones de magnesio, amonio, cromato y fosfato y el curado de dicho revestimiento al objeto de hacerlo sustancialmente insoluble en agua.

20. 19ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 18ª, que incluye las operaciones de revestir la citada superficie expuesta con dicha solución acuosa y curar tal revestimiento sobre esta superficie expuesta.

25. 20ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 19ª, en el que los referidos  
30. iones se hallan proporcionalmente presentes en dicha solución acuosa en un 0,01 a un 28% molar de ion magnesio, 5 a 22% molar de ion amonio, 4 a 26% molar de ion cromato y



30

33 a 67% molar de ion fosfato.

21ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 19ª, en el que dicha solución acuosa tiene una concentración molar de los referidos iones comprendida entre 0,01 y 1,5 moles de tales iones por 100 ml de agua, aproximadamente.

22ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 18ª, en el que el citado revestimiento se cura mediante calentamiento de la referida superficie metálica a una temperatura de 204,3 a 1037,7°C aproximadamente, durante un período de 2 segundos a 4 horas, aproximadamente.

23ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según reivindicación 1ª, adaptado para proteger un miembro de guarnición de acero inoxidable dotado de una superficie expuesta, una superficie de contacto y por lo menos una capa de un revestimiento curado y sustancialmente insoluble en agua, adherido a dicha superficie de contacto, cuyo revestimiento está constituido por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.

24ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 23ª, en el que por lo menos una capa de dicho revestimiento está adherida a la citada superficie expuesta.

25ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 23ª, en el que por lo menos una capa de dicho revestimiento está adherida a la citada superficie expuesta.

30. lica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 23ª, en el que por lo menos una capa de dicho revestimiento está adherida a la citada superficie expuesta.



ciado, según la reivindicación 24ª, en el que cada capa de dicho revestimiento tiene un grosor inferior a 0,0127 mm. aproximadamente.

- 26ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según reivindicación 1ª adaptado para proteger un conjunto que comprende un miembro de guarnición de acero inoxidable en combinación con un miembro de cuerpo metálico menos noble que el acero inoxidable en la serie electromotriz, presentando dicho miembro de guarnición de acero inoxidable una superficie expuesta, una superficie de contacto que se apoya en el referido miembro de cuerpo metálico y por lo menos una capa de un revestimiento curado y sustancialmente insoluble en agua, adherido a la citada superficie de contacto, estando constituido dicho revestimiento por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.
5. lica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según reivindicación 1ª adaptado para proteger un conjunto que comprende un miembro de guarnición de acero inoxidable en combinación con un miembro de cuerpo metálico menos noble que el acero inoxidable en la serie electromotriz, presentando dicho miembro de guarnición de acero inoxidable una superficie expuesta, una superficie de contacto que se apoya en el referido miembro de cuerpo metálico y por lo menos una capa de un revestimiento curado y sustancialmente insoluble en agua, adherido a la citada superficie de contacto, estando constituido dicho revestimiento por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.
10. superficie expuesta, una superficie de contacto que se apoya en el referido miembro de cuerpo metálico y por lo menos una capa de un revestimiento curado y sustancialmente insoluble en agua, adherido a la citada superficie de contacto, estando constituido dicho revestimiento por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.
15. do constituido dicho revestimiento por cationes de magnesio y cadenas polímeras aniónicas de átomos de cromo, oxígeno y fósforo.

- 27ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 26ª, en el que por lo menos una capa de dicho revestimiento está adherida a la citada superficie expuesta.
20. ciado, según la reivindicación 26ª, en el que por lo menos una capa de dicho revestimiento está adherida a la citada superficie expuesta.

- 28ª.- Método de protección de una superficie metálica decorativa expuesta, contra su manchado, marcado y ensuciado, según la reivindicación 27ª, en el que cada capa del citado revestimiento tiene un grosor inferior a 0,0127 mm. aproximadamente.
25. ciado, según la reivindicación 27ª, en el que cada capa del citado revestimiento tiene un grosor inferior a 0,0127 mm. aproximadamente.

- 29ª.- METODO DE PROTECCION DE UNA SUPERFICIE METALICA DECORATIVA EXPUESTA, CONTRA SU MANCHADO, MARCADO Y ENSUCIADO.
30. CIADO.

- 23 - 386935



Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintitres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 de Diciembre de 1970

ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.  
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO  
P. P.

Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera