



10	ES	11	465102	10	A3
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		1977

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

- 5 DIC. 1978

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			C25D

54	TITULO DE LA INVENCIÓN
	PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UN ARTICULO DE ALUMINIO

55	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
	Patente Británica n. 1.126.855 de 11 de septiembre de 1968 y Patente Francesa n. 1.504.209, concedida el 23 de octubre de 1.976.

71	SOLICITANTE (S)
	HONNY CHEMICALS CO. LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	No.8-6, 3 chome, Hiyoshi-cho, Nagata-ku, Kobe-shi, Hyogo-Ken, Japón.

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

- Esta invención se relaciona con un procedimiento de tratamiento de aluminio para proporcionar artículos de aluminio que tienen un revestimiento superficial de alta duración. De aquí en adelante, el término "alumita" se emplea para representar aluminio que tiene, sobre su superficie, una película oxidada. Se conocen procesos para la oxidación de aluminio anódicamente en un electrolito, tal como ácido oxálico, ácido sulfúrico o ácido crómico, al objeto de producir una película inhibidora de la corrosión sobre el mismo. Estas películas comprenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y tienen una superficie porosa inmediatamente después de la oxidación electrolítica y normalmente se tratan con vapor de agua a 4-5 atmósferas de presión, durante un tiempo comprendido entre media y una hora, para cerrar los poros y convertir la película en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boemita).
- Sin embargo, en general no es posible cerrar cada poro de la película porosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en dichos procesos y, tras el examen, se ha encontrado que todavía permanecen poros abiertos. Por consiguiente, si llegan a entrar en contacto ácidos, álcalis u otros productos químicos corrosivos con la superficie de los artículos fabricados a partir de dicha alumita, los productos químicos pueden penetrar a través de la película y corroer al aluminio. De este modo, la alumita que tiene un revestimiento superficial nunca libre totalmente de defectos, exhibe una pobre resistencia a la corrosión.
- Según la presente invención se proporciona un método de tratamiento de un artículo de aluminio, que comprende oxidar la superficie del artículo de aluminio para formar sobre el mismo una película porosa de óxido, poner en contacto la película porosa con una dispersión, emulsión o solución acuosa de una resina, electrodepositar la resina sobre la película porosa

y curar la resina adsorbida sobre la película porosa.

De este modo, se forma una película continua de resina, bien por adsorción de una resina termoendurecible, con excelente resistencia química, en los poros de la película de óxido, cuyo número es normalmente de 600 a 800 por micra cuadrada aproximadamente, con preferencia inmediatamente después de la producción de dicha película por oxidación electrolítica, o recubriendo la superficie de la película con una capa de resina fina y calentando el material revestido, por ejemplo en un horno para llevar a cabo la reacción de reticulación de la resina termoendurecible adsorbida o adherida.

De este modo, esta invención se ha traducido en un notable avance de la eficacia operacional en comparación con el proceso convencional para el cierre poros mediante el empleo de un tratamiento con vapor de agua o con agua hirviendo, y proporciona alumita que tiene una excelente resistencia a la corrosión así como excelentes cualidades de aislamiento eléctrico, sin pérdida de la buena apariencia, lisura y otras cualidades valiosas exhibidas por la alumita producida por los procesos convencionales.

La película producida sobre aluminio en el proceso de esta invención es fundamentalmente diferente de la producida por simple revestimiento de una película de óxido de aluminio con una solución de una resina soluble en agua o solución acuosa de una resina emulsionante, inmediatamente después de la oxidación electrolítica mediante un proceso de revestimiento convencional, tal como revestimiento por pulverización o inmersión, ya que los granos de resina se mueven eléctricamente y se adsorben sobre la película oxidada.

Mediante esta invención se pueden propor

- cionar incluso dichas películas de resina, las cuales no son posibles de fabricar fácilmente empleando los procesos de revestimiento convencionales, y se pueden obtener productos que tienen un tacto peculiar no obtenible normalmente mediante la utilización de los procesos de revestimiento convencionales. En adición, y si se emplea una resina soluble en agua que tiene un diámetro molecular pequeño, es posible introducir los granos de resina eléctricamente en los poros del aluminio oxidado, para obtener una película de resina en contacto con prácticamente la totalidad del área de la película oxidada. A continuación, y cuando la resina se endurece termicamente, en presencia de agua y amoníaco o aminas contenidas en la dispersión, emulsión o solución acuosa de la resina termoendurecible, la estructura de la película porosa oxidada cambia desde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boemita). De este modo, los poros de la película oxidada se cierran totalmente.

Cuando las partículas de resina solubles en agua, de pequeño diámetro se adsorben electricamente en los poros de la película oxidada, los poros se rellenarán con los granos de resina. Por tanto, la película exhibirá una mejor resistencia a la corrosión y será más lisa que la película que puede obtenerse en un proceso similar en el cual la película termoendurecible se endurece sobre la superficie permaneciendo aun poros sin rellenar.

Según una práctica preferida, la dispersión, emulsión o solución acuosa de una resina se trata con una resina intercambiadora de aniones básica, antes de poner en contacto la misma con el artículo de aluminio.

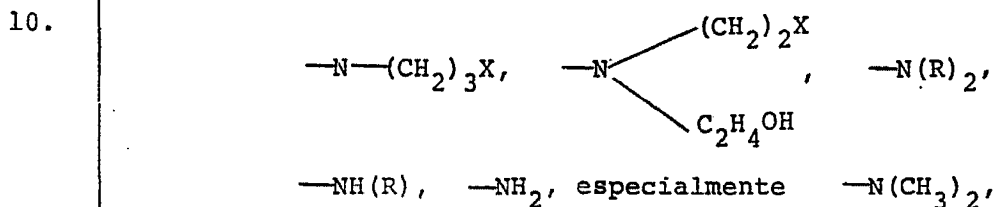
Se ha encontrado que cuando la dispersión, emulsión o solución acuosa de la resina se utiliza nada más prepararla, no se presenta ninguna atenuación de corriente con el

tiempo y en el caso de continuarse la electrodeposición durante un periodo de tiempo suficiente, se emitirá eventualmente un sonido y tendrá lugar una gran cantidad de espumado sobre la superficie de la película de óxido de aluminio sobre el ánodo de aluminio. Si se detiene el suministro de corriente en este momento y se toma el producto del medio de electrodeposición, el producto tendrá un pobre valor comercial debido a la presencia de asperezas superficiales que lo harán carente de resistencia a los álcalis y de resistencia dieléctrica, teniendo por otra parte una pobre adhesión de película, siendo dañada la película de óxido. Estos fenómenos llegan a ser particularmente pronunciados a medida que se utiliza repetidamente el baño de electrodeposición.

Por el contrario, el tratamiento del medio de electrodeposición con una resina básica intercambiadora de iones, antes de su empleo, asegura la obtención de productos que poseen buena resistencia a la corrosión y excelente resistencia dieléctrica. Por otra parte, es preferible que, antes de su empleo, el medio de electrodeposición se trate igualmente con una resina catiónica intercambiadora de iones que se utiliza preferiblemente después del empleo de la resina intercambiadora de aniones. Aunque el empleo de una resina intercambiadora de aniones permite la consecución de una electrodeposición uniforme separando los iones contaminantes que normalmente son los responsables de los defectos en los productos de electrodeposición finales, en general se ha encontrado que los iones contaminantes se adsorben sobre la resina intercambiadora aniónica, liberándose iones OH hacia el material de revestimiento. Estos iones OH aumentan el pH del medio de electrodeposición. Si la electrodeposición se efectúa empleando un baño de electrodeposición de mayor pH, la película de revestimiento acabada será algo fina reduciendo con

ello los beneficios de la producción de una película electrodepositada y proporcionando también un producto acabado que tiene una superficie de menor brillo.. Sin embargo, el empleo de una resina catiónica intercambiadora de iones evita este problema.

5. La resina intercambiadora aniónica que puede emplearse en el proceso de esta invención, incluye resinas del tipo estireno, del tipo ponivinilpiridina, del tipo fenólico y del tipo amina alifática, conteniendo como radicales intercambiables, los siguientes:



- Las resinas catiónicas intercambiadoras de iones que pueden emplearse en el proceso de esta invención, incluyen similarmente resinas del tipo estireno y resinas fenólicas, así como resinas metilensulfónicas, resinas acrílicas y resinas de tipo ácido fosfórico, conteniendo, como radicales intercambiables $\text{---SO}_3\text{M}$ y/o ---COOM , en donde M es un catión.

20. Una resina básica intercambiadora de aniones que puede emplearse en el proceso de esta invención puede ser del tipo fuertemente básico o del tipo debilmente básico, si bien la resina ácida intercambiadora de cationes, en el caso de utilizarse, es con preferencia del tipo debilmente ácido, a causa de que una resina fuertemente ácida hace que el baño de electrodeposición forme un gel, haciendo con ello impracticable el intercambio iónico.

25. Las resinas intercambiadoras de aniones son regenerada normalmente mediante hidróxido sódico y utilizadas como resinas del tipo R-OH en el tratamiento del medio de electro
- 30.

deposición. Cuando debido a una acumulación de amoniaco, amins u otros agentes solubilizantes en agua de la resina, la electrodeposición ya no es posible, la resina aniónica intercambiadora de iones se tratará con una resina ácida del tipo R-H.

5. La resina termoendurecible empleada en la presente invención puede ser, por ejemplo, una resina acrílica, tal como una resina de ácido acrílico, una resina acrilato o una resina de acrilamida, o un producto de reacción o una mezcla mecánica de una resina alquídica y una resina de melamina soluble en agua o de una resina alquídica insaturada vinil-modificada y una resina de melamina soluble en agua, obteniéndose la resina de melamina soluble en agua a partir de hexaalquiléter de hexametilol melamina. Las resinas alquídicas insaturadas vinil-modificadas se preparan por polimerización de un monómero vinílico con una resina alquídica compuesta de una aceite o ácido graso insaturado. Por el término "monómero vinílico" se quiere dar a entender un monómero que tiene un grupo vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) en la molécula, tal como un éster acrílico, por ejemplo acrilato de metilo y acrilato de etilo, un éster metacrílico, por ejemplo metacrilato de metilo y metacrilato de hidroxietilo, un ácido orgánico insaturado, por ejemplo ácido acrílico y ácido metacrílico, y estireno.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las resinas se emplean preferiblemente en forma de una solución acuosa. Muchas de las resinas insolubles en agua se pueden hacer solubles en agua mediante reacción con amoniaco, amins, etc; en general, las resinas acrílicas pueden tratarse de este modo.
- 25.

- Las resinas acrílicas termoendurecibles antes citadas, se pueden preparar por calentamiento y agitación de una mezcla consistente en disolventes orgánicos, tales como meta
- 30.

- nol, monobutil éter de etilen glicol y/o ciclohexanona, ácidos orgánicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y/o anhídrido maleico, un monómero vinílico reticulante (como anteriormente se ha definido) tal como metilol-acrilamida y/o metilol-metacrilamida, un monómero vinílico polimerizable (como anteriormente se ha definido) tal como estireno y/o éster de ácido acrílico, catalizadores de polimerización tales como peróxidos de benzoilo y/o peróxidos de lauroilo y reguladores de la polimerización tales como dodecil-mercaptan y/o tetracloruro de carbono,
5. para llevar a cabo la polimerización, tras lo cual se neutraliza el producto, por ejemplo, con una solución acuosa de amoníaco y/o trietilamina para hacer que la resina sea soluble en agua.
- 10.

- Las resinas termoendurecibles compuestas de resinas alquídicas y resinas de melamina solubles en agua, obtenidas a partir de hexaalquil éter de hexametilol melamina, se pueden obtener mezclando una resina de melamina soluble en agua, a una temperatura comprendida entre la ambiente y 100°C, con una resina alquídica modificada con un ácido graso, teniendo la resina alquídica un índice de acidez de 10 a 80 y una longitud de aceite de 0 a 80%, y obteniéndose por calentamiento de una mezcla consistente en (1) un ácido alifático saturado o insaturado, (2) etilenglicol, glicerol, polietilenglicol, otro alcohol polihídrico o un epóxido, (3) ácido adípico, ácido sebácico, anhídrido maléico y otro ácido o anhídrido polibásico y (4) una pequeña cantidad de ciclohexanona, tolueno y otro disolvente orgánico.
- 15.
- 20.
- 25.

- Alternativamente, la resina termoendurecible se puede obtener mezclando una resina de melamina soluble en agua y una resina alquídica del proceso de transesterificación obteniéndose la resina por esterificación de una mezcla de aceite
- 30.

de ricino deshidratado, una alcohol polihídrico como anteriormente se ha mencionado y una pequeña cantidad de un catalizador de trans esterificación tal como potasa cáustica, esterificando entonces también un ácido o anhídrido polibásico como los mencionados anteriormente.

5. Las resinas termoendurecibles que consisten en una resina acrílica modificada y en una resina de melamina soluble en agua, obtenida a partir de hexaalquil éter de hexametilol melamina, se pueden obtener por polimerización, bajo calentamiento y agitación, de una mezcla que consiste en disolventes orgánicos tales como metanol, monobutil éter de etilenglicol y/o ciclohexanona, ácidos insaturados tales como ácido acrílico y/o ácido metacrílico, un monómero vinílico (como anteriormente se ha definido), tal como estireno y/o éster de ácido acrílico, un monómero vinílico reticulante, si es necesario, tal como metilolacril-amida o metacrilato de glicídilo, y catalizadores de polimerización y/o reguladores de polimerización, obteniendo con ello un polímero acrílico modificado; tras lo cual se mezcla el polímero acrílico modificado con una resina de melamina soluble en agua, obtenida a partir de hexaalquil éter de hexametilol melamina, bajo calentamiento a una temperatura inferior a 100°C; se hace soluble en agua mediante neutralización, por ejemplo, con una solución acuosa de amoníaco y/o trietilamina o por tratamiento del polímero acrílico, por ejemplo, con amoníaco y ulterior mezclado con melamina soluble en agua a temperatura ambiente.

10. Una resina alquídica insaturada termoendurecible, vinil-modificada, se puede obtener disolviendo la resina alquídica insaturada en metanol, monobutil éter de etilenglicol u otro disolvente orgánico adecuado y realizando una copolimerización de injerto con una mezcla consistente en ácido o ácidos

orgánicos insaturados, tales como ácido acrílico y/o ácido metacrílico, monómero o monómeros vinílicos tales como estireno, éster de ácido metacrílico, monómero o monómeros reticulantes, tal como metilolacrilamida, si es necesario, y catalizadores de polimerización del tipo peróxido y/o reguladores de polimerización, neutralizando a continuación la resina alquídica insaturada vinil-modificada así obtenida con una solución acuosa de amoníaco, por ejemplo, para hacerla soluble en agua.

- 5.
- En adición, y con respecto a las resinas
10. compuestas de resinas insaturadas vinil-modificadas y resinas de melamina solubles en agua, obtenidas a partir de hexaalquil éter de hexametilol melamina, las resinas termoendurecibles se pueden obtener por calentamiento y mezclado de las resinas alquídicas insaturadas vinil-modificadas, antes mencionadas, con las citadas resinas de melamina solubles en agua, a una temperatura inferior a 100°C, y haciéndolas solubles en agua por neutralización, por ejemplo, con una solución acuosa de amoníaco; o se pueden obtener haciendo solubles en agua las citadas resinas alquídicas insaturadas vinil-modificadas, por neutralización, por ejemplo, con una solución acuosa de amoníaco, y ulterior mezclado con las resinas de melamina solubles en agua a temperatura ambiente.
- 15.
- 20.

25. En las operaciones anteriores, es necesario elegir el contenido óptimo de ácidos orgánicos insaturados en las resinas vinílicas, o el índice de acidez óptimo de las resinas alquídicas, en ambos casos de forma exacta.

Las resinas para la electrodeposición tendrán normalmente una apariencia emulsiva blanca, turbia, y son útiles para regular el espesor de la película de resina y el estado superficial de los productos obtenidos de alumita.

30. En la preparación de una dispersión,

emulsión o solución de la resina termoendurecible, la concentración de la resina se elige en función de las condiciones a emplear, pero normalmente se utiliza una concentración de resina de 3 a 40% en peso. Se obtiene los mejores resultados cuando se emplea una

5. concentración de resina de 5 a 20% en peso y regulando la tensión y densidad de corriente inicial dentro de una gama segura y económica.

En el proceso de la presente invención, es preferible lavar la película porosa de óxido de aluminio con

10. agua fría o caliente inmediatamente después de la oxidación electrolítica del aluminio, introducirla en un baño de la solución de resina antes citada junto con otro electrodo, aplicar corriente continua entre el artículo de aluminio y el electrodo, para adsorber la resina sobre la película porosa electrolíticamente, y curar

15. a continuación la resina adsorbida.

En el caso de que se desee colorear la película porosa de óxido de aluminio, se puede adsorber un colorante en la película porosa de óxido de aluminio antes de la adsorción de resina sobre la misma, o bien se puede añadir una

20. pintura de agua a la dispersión, emulsión o solución de resina en una cantidad suficientemente grande para colorear la dispersión, emulsión o solución de resina. De este modo, se pueden obtener productos coloreados en la forma deseada y de un tacto liso. En adición, si se emplean tintes o pigmentos resistentes al calor como

25. colorantes, el color del producto será térmicamente estable.

Adicionalmente, existen casos en donde es conveniente calentar la dispersión, emulsión o solución de resina a una temperatura entre 30 y 50°C, cuyo calentamiento de la dispersión, emulsión o solución de resina hace que los granos de

30. resina se muevan más libremente, siendo más fácilmente adsorbidos.

- electricamente. En ciertos casos, y si la dispersión, emulsión o solución de resina no se calienta, es imposible adsorber la resina electricamente, a causa de que el pH de la solución sube debido a la acumulación de amoníaco, a^u aminas u otros aditivos que son necesarios para hacer soluble en agua la resina o para estabilizar la dispersión o emulsión mientras se emplea continuamente el baño de resina. Por consiguiente es conveniente calentar la dispersión, emulsión o solución mientras no se perjudique su estabilidad, para mantener el pH de la misma por evaporación del exceso de amoníaco y aminas.

- La resina electrodepositada en la película de óxido en la forma antes citada, se somete a cocción a una temperatura suficiente para causar la reticulación de la resina o resinas termoendurecibles. Normalmente, una temperatura adecuada es la de 100° a 250°C, pero se prefiere una temperatura de 120° a 160°C durante un periodo de 10 a 60 minutos.

- La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes son en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

- Una placa de aluminio, una vez desengrasada y lavada, se oxida anódicamente a 20°C durante una hora, empleando un electrolito que contiene 15% de ácido sulfúrico y una densidad de corriente continua de 5 A/dm².

- A continuación, se separa por lavado el electrolito adherido en la placa de aluminio. Los productos dotados de una película de óxido obtenidos en este ejemplo, se emplean en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 2

- En un reactor equipado con un agitador,

- termómetro y condensador de reflujo, se alimentan, calentándose a 70°C, 42,5 partes de monobutil éter de etilenglicol y 44,5 partes de metanol. Mientras se mantiene una temperatura de reflujo de 70°C, se mezclan entre sí 5,5 partes de ácido metacrílico, 25
5. partes de acrilato de etilo, 44,5 partes de metacrilato de metilo 5 partes de estireno, 1,5 partes de peróxido de benzoilo y una parte de dodecil mercaptan, y a continuación se añade la mezcla obtenida a la mezcla de monobutil éter de etilenglicol y metanol del reactor, junto con 20 partes de metilol acrilamida, en 5 por-
10. ciones, a intervalos de media hora. Los reactantes se calientan y agitan entonces durante 4 horas bajo reflujo a la misma temperatura. Terminada la reacción, se enfría el contenido a 60°C. El componente ácido se neutraliza con solución acuosa al 28% de amoníaco y el producto de reacción se diluye con agua hasta que el
15. contenido en materia sólida es de 30% en peso. De este modo se obtiene una solución de resina soluble en agua que es diluible con agua. Esta solución de resina se diluye con agua hasta que el contenido en materia sólida es del 10% en peso, obteniéndose a partir de la misma una solución de resina para la electrodepo-
20. sición.
- El aluminio oxidado electrolíticamente obtenido en el ejemplo 1 se sumerge en la citada solución de resina, mantenida a 25°C, y se constituye en un ánodo para una fuente de corriente continua. Como cátodo se emplea una placa de acero inoxidable. El tratamiento electrolítico se lleva a cabo durante un minuto y medio pasando una corriente continua con una tensión de 100 voltios y una densidad de corriente inicial de 500 mA/dm². El producto se retira del baño, se lava ligeramente para separar la resina adherida en exceso y se somete a cocción a 150°C
25. durante 30 minutos. De este modo, se obtiene un artículo de alu
- 30.

minio con excelente durabilidad.

EJEMPLO 3

- En un reactor equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo acoplado con una entrada de gas
5. nitrógeno y un tubo separador, se alimentan 332 partes de aceite de soja, 120 partes de glicerol y 0,2 partes de metóxido sódico (NaOCH_3) bajo nitrógeno se lleva a cabo la reacción de transesterificación a una temperatura comprendida entre 230 y 240°C, durante dos horas. Después de enfriar, se añaden 225 partes de anhídrido ftálico y 50 partes de ciclohexanona y se esterifican a una temperatura entre 180 y 210°C, para producir una resina alquídica con un índice de acidez de 50. A 100 partes de la resina alquídica, se añaden 40 partes de monobutil éter de etilenglicol. A continuación, se neutraliza con solución acuosa a 28% de amoníaco y se diluye con agua hasta que el contenido en materias sólidas es del 30% en peso. De este modo, se obtiene una solución de resina completamente soluble en agua. La solución se mezcla con una resina de melamina soluble en agua obtenida a partir de hexaalquileter de hexametilol melamina (preparado por Nippon Carbide Company)
 10. en una proporción de contenido en materia sólida de 1:1. La mezcla se diluye con agua hasta 15% de contenido en materia sólida en bruto, para preparar una solución de resina de electrodeposición. A continuación, el aluminio oxidado electrolíticamente obtenido como en el ejemplo 1, se trata con corriente continua a una
 15. tensión de 80 voltios y una densidad de corriente inicial de 400 mA/dm^2 , durante un minuto en la solución de resina anterior, de forma similar a la descrita en el ejemplo 2. A continuación se retira de la solución de resina y se lava ligeramente para separar la resina en exceso adherida, se somete a cocción a 130°C durante
 20. media hora. La reacción de reticulación de la resina adsor-
 - 25.
 - 30.

bida sobre la superficie de la película de óxido, se efectúa durante el calentamiento. De este modo se forma una película de resina continua.

EJEMPLO 4

5. En un reactor equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo, se alimentan 50 partes de monobutil eter de etilenglicol y 37 partes de metanol y se calienta bajo reflujo. Al reactor, se añade, en 5 porciones, y a intervalos
10. de media hora, una mezcla de 5 partes de ácido acrílico, 5 partes de acrilato de hidroxietilo, 20 partes de acrilato de etilo, 45 partes de metacrilato de metilo, 5 partes de acrilato de butilo, 1,5 partes de peróxido de benzoilo y 0,5 partes de dodecil mercaptan. Terminada la alimentación, el contenido del reactor se calienta y agita durante 5 horas, bajo reflujo, y terminada la reacción
15. se enfria el reactor y su contenido. Los componentes ácidos se neutralizan con trietilamina y a continuación se diluye la mezcla con agua hasta que el contenido en materia sólida es del 30% en peso.
20. De esta manera, se obtiene una solución de resina totalmente soluble en agua. Esta solución y la resina de melamina soluble en agua usada en el ejemplo 3, se mezclan en una proporción de contenido en materia sólida de 1:1 y se hacen reaccionar entre sí a 80°C durante una hora. El producto se diluye con agua hasta que el contenido en materia sólida en bruto es
25. del 15% en peso, para dar una solución de resina de electrodeposición. El aluminio electrolíticamente oxidado, producido como en el ejemplo 1, se trata en la solución de resina a 20°C, de forma similar a la usada en el ejemplo 2, empleando corriente continua de 80 voltios de tensión y una densidad de corriente inicial
30. de 200 mA/dm², se retira de la solución de resina, se lava con

agua para separar la resina en exceso adherida y se somete a cocción a 120°C durante una hora.

EJEMPLO 5

- (1) Se efectua una transesterificación
5. empleando 33 partes de aceite de cártamo, 100 partes de glicerol y 0,2 partes de metóxido sódico, de forma similar a la usada en el ejemplo 3. Se obtiene una resina alquídica con un indice de acidez de 30, añadiendo 220 partes de anhídrido ftálico.
- (2) En un reactor similar al usado en
10. el ejemplo 2 y 4, se alimentan 20 partes de la resina alquídica producida en (1) anteriormente, 55 partes de monoetil éter de etilenglicol y 32 partes de metanol. Una mezcla de 5 partes de ácido metacrílico, 5 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 40 partes de acrilato de etilo, 5 partes de metacrilato de metilo, 5 partes de estireno, 1,5 partes de peróxido de benzoilo y 20 partes
15. de metilol acrilamida, se divide en cinco porciones y se añade al contenido del reactor a intervalos de media hora, mientras se mantiene el contenido del reactor en su punto de ebullición. A continuación, se calienta y se agita durante cuatro horas bajo refu-
20. jo. Una vez terminada la reacción, se enfria el contenido del reactor. Los componentes ácidos de ácido metacrílico y resina alquídica se neutralizan con dietilamina. Diluyendo con agua hasta que el contenido en materia sólida es del 30% en peso, se obtiene una solución de resina completamente soluble en agua. La solución se
25. diluye adicionalmente con agua hasta que el contenido en materia sólida es del 15% en peso, obteniéndose así una solución de resina para electrodeposición. A continuación, el aluminio electroli-
30. ticamente oxidado, obtenido como en ejemplo 1, se trata en la solución de resina mantenida a 25°C, con corriente continua de 100 voltios de tensión, una densidad de corriente inicial de 300 mA/dm²

durante 1,5 minutos, de forma similar al ejemplo 2. Después de retirarse de la solución de resina, el aluminio se lava con agua para separar la resina en exceso adherida y se somete a cocción a 130°C durante media hora.

5. EJEMPLO 6

(1) En un reactor similar al usado en el ejemplo 3, se alimentan 192 partes de trimetilolpropano, 132 partes de ácido sebácico, 67 partes de ácido alifático de cártamo y 8 partes de ciclohexanona y se calienta a 200°C, para producir, mediante esterificación una resina alquídica con un índice de acidez de 50.

(2) En un reactor similar al usado en los ejemplos 2 y 4 se alimentan 20 partes de la resina alquídica obtenida en (1), 35 partes de ciclohexanona, 13 partes de alcohol isopropílico y 10 partes de metanol. Mientras se mantiene el contenido del reactor en su punto de ebullición, se añade una mezcla de 3 partes de ácido metacrílico, 40 partes de metacrilato de metilo, 42 partes de acrilato de etilo y 1,5 partes de peróxido de benzoilo, en cinco porciones, y a intervalos de media hora. Terminada la adición, se continua la polimerización durante 6 horas bajo reflujo. El contenido se enfría y se añade trietilamina para neutralizar la acidez de la resina alquídica y del ácido metacrílico. Mediante dilución con agua hasta que el contenido en materia sólida es del 30% en peso, se obtiene una solución de resina completamente soluble en agua. Esta solución de resina y la resina de melamina soluble en agua anteriormente descrita, se mezclan en la proporción de contenido en materia sólida de 1:1 y a continuación se diluye con agua hasta que el contenido en materia sólida es del 15% en peso. Esta solución se emplea como solución de resina para electrodeposición. A continuación, aluminio elec-

trolíticamente oxidado, producido como en el ejemplo 1, se trata en dicha solución de resina, mantenida a 30°C, con corriente continua de 100 voltios de tensión y una densidad de corriente inicial de 600 mA/dm² durante 1,5 minutos, de forma similar a la del ejemplo 2. El producto se retira de la solución de resina, se lava con agua para separar la resina en exceso adherida y se somete a cocción a 150°C durante media hora.

EJEMPLO 7

Se prepara una emulsión blanca como la

10. leche polimerizando 20 partes de una resina alquídica con un índice de acidez de 10 (habiéndose preparado la resina alquídica mediante mezcla de 100 partes de aceite de soja, 100 partes de glicerol y 0,5 partes de metóxido sódico y ulterior reacción a una temperatura de 230 a 240°C, reaccionándose a continuación con 200

15. partes de ácido ftálico anhidro en 50 partes de ciclohexano a una temperatura de 180 a 210°C), 35 partes de ciclohexanona, 13 partes de alcohol isopropílico, 10 partes de metanol, 1,5 partes de ácido metacrílico, 42 partes de metacrilato de metilo, 42 partes de acrilato de etilo y 1,5 partes de peróxido de benzoilo, en la

20. forma anteriormente descrita, y se neutraliza con trietilamina, diluyéndose con agua hasta un contenido en sólidos del 30% en peso.

Esta emulsión y la resina de melamina soluble en agua anteriormente descrita se mezclan en la proporción de un contenido en materia sólida de 1:1 y se diluye con agua hasta que el contenido total en materia sólida es del 20% en peso. Esta emulsión es de excelente estabilidad durante largo tiempo y se puede emplear como solución de resina para electrodeposición.

30. Aluminio electrolíticamente oxidado, ob

tenido como en el ejemplo 1 se trata en la solución de resina con una corriente continua de 50 voltios de tensión y una densidad de corriente inicial de 200 mA/dm² durante un minuto , de forma similar a la descrita en el ejemplo 2. El producto se retira de la solución de resina, se lava con agua para separar la resina en exceso adherida y se somete a cocción a 130°C durante media hora.

5. El aluminio tratado en la forma antes descrita es extremadamente excelente en lo que respecta a durabilidad, apariencia y tacto.

EJEMPLO 8

10. Se repiten los ejemplos 2 a 7 con 5% en peso de un tinte rojo soluble en agua en la solución o emulsión de resina. Se obtienen productos de color rojo que son suaves al tacto y poseen las propiedades ventajosas de los productos de los ejemplos 2 a 7.

EJEMPLO 9

15. Una resina intercambiadora de aniones fuertemente básica, fabricada por Mitsubishi Chemical Co, se regenera a la forma R-OH de modo convencional, por tratamiento con solución de hidróxido sódico. A través de está resina intercambiadora de iones se pasa una solución de una resina sintética soluble en agua que tiene una concentración de resina de 15%, a una velocidad espacial de 30 (una velocidad espacial de 1 significa el paso por hora de un volumen de solución igual al volumen de intercambiador de iones).

20. Mientras, una placa de aluminio que había sido desengrasada y lavada se coloca en un electrolito constituido por una solución acuosa al 15% en peso de ácido sulfúrico y se oxida anódicamente a medida que se pasa una corriente con

30.

tinua, con una densidad de corriente de $1,5 \text{ A/dm}^2$ a través del electrolito, durante 30 minutos. De este modo la muestra se proporciona con una película superficial de alúmina.

5. La muestra se sumerge entonces en una solución al 15% en peso de la resina soluble en agua tratada con la resina intercambiadora de iones en la forma anteriormente descrita y se conecta al polo positivo de un suministro de energía de corriente continua. El cátodo se conecta a una placa de metal inerte y la muestra se somete entonces a deposición electrolítica de resina bajo una tensión de 50 a 100 voltios y con una densidad de corriente de 200 mA/dm^2 durante 60 segundos. La muestra se retira entonces de la solución de resina y se lava con agua para separar el exceso de resina. A continuación se seca a 150°C durante 30 minutos.

10. El procedimiento descrito proporciona de forma consistente productos del proceso alumita que tienen una superficie plana, lisa, altamente resistente a la corrosión, tenazmente aglomerada y con una apariencia suave.

EJEMPLO 10

20. Se trata una solución acuosa de una resina acrílica soluble en agua con la resina intercambiadora SA-10A, en la forma descrita en el ejemplo 1. La resina CS-101 (una resina intercambiadora de cationes debilmente ácida fabricada por Mitsubishi Chemical Co) se lava mientras tanto con amoníaco, amina o una mezcla de ambos con un disolvente alcoholico, y a continuación con agua. La resina se regenera entonces a la forma H empleando ácido clorhídrico acuoso, de forma convencional.

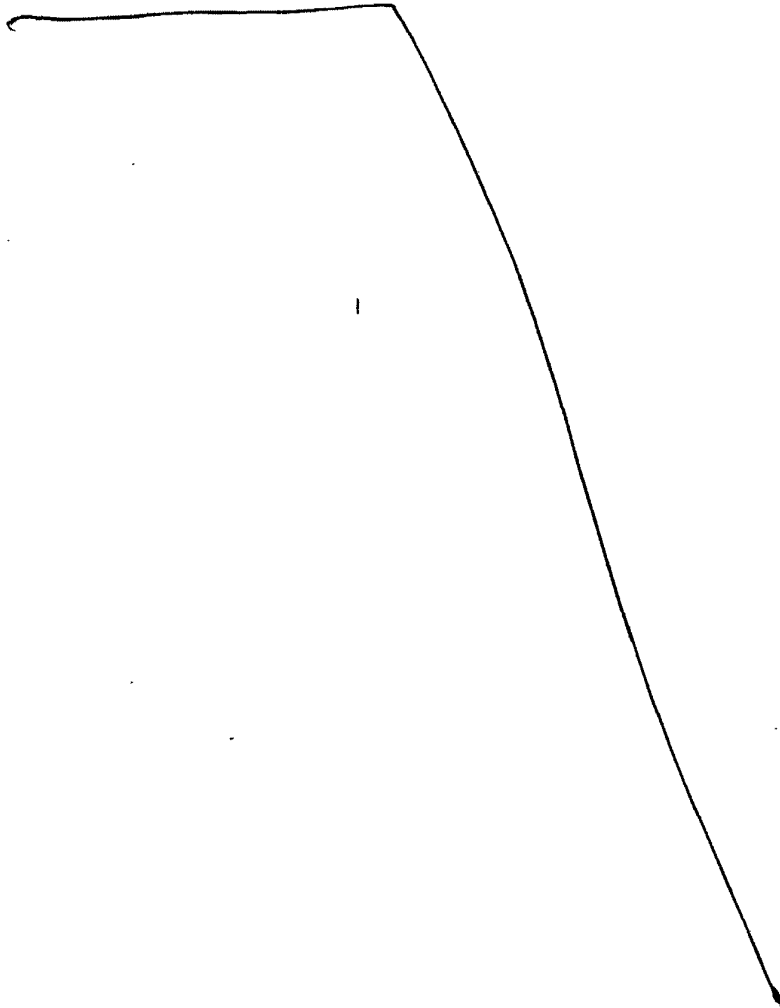
25. La solución de resina acrílica se pasa entonces a través de una columna de la resina regenerada CS-101, 30. a una velocidad espacial de 60.

La resina así tratada se utiliza en la electrodeposición de la misma sobre una placa de aluminio que tiene una superficie anódicamente oxidada en la forma descrita en el ejemplo 1, proporcionando en cada caso un producto que tiene

- 5. una película homogénea de espesor uniforme, excelente adhesión y apariencia suave.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- 10.



-REIVINDICACIONES-

5. 1.- Procedimiento para el tratamiento de un artículo de aluminio, caracterizado porque comprende las etapas de oxidar la superficie del artículo de aluminio para formar una película porosa de óxido sobre el mismo; poner en contacto la película porosa con una dispersión, emulsión o solución acuosa de una resina; electrodepositar la resina sobre la película porosa; y curar la resina adsorbida sobre la película porosa.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo de aluminio se oxida electrolíticamente.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el artículo de aluminio se sumerge en un baño de dicha dispersión, emulsión o solución acuosa de la resina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la resina se cura por calentamiento a una temperatura entre 100 y 250°C.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la resina se cura por calentamiento a una temperatura entre 120 y 160°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque la resina se cura por calentamiento durante un periodo de 10 a 60 minutos.

25. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina es una resina acrílica o un producto de reacción o una mezcla mecánica de una resina alquídica o de una resina alquídica vinil-
30. gitud de aceite de 0 a 80%, y una resina de melamina soluble en

agua.

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la electro deposición de la resina se efectua empleando corriente continua con una tensión de 50 a 100 voltios y una densidad de corriente inicial de 200 a 600 mA/dm², durante un periodo de 1 a 1,5 minutos.

10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película porosa de óxido se colorea con un tinte antes de la electrodeposi ción de la resina, o bien se incorpora un tinte soluble en agua en la dispersión, emulsión o solución de resina.

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disper- sión, emulsión o solución acuosa de la resina se pasa a través de una resina intercambiadora de aniones básica antes de poner en contacto la película porosa con la misma.

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la dispersión, emulsión o solución acuosa de la resina se pasa a través de una resina intercambiadora de aniones básica y de una resina inter- cambiadora de cationes ácida, antes de ponerse en contacto con la película porosa.

25. 12.- Procedimiento según la reivindica- ción 11, caracterizado porque el tratamiento con la resina inter cambiadora de aniones básica se efectua antes del tratamiento con la resina intercambiadora de cationes ácida.

30. 13.- Procedimiento según la reivindica- ción 11 ó 12, caracterizado porque se emplea una resina intercam- biadora de cationes debilmente ácida.

14.- Procedimiento para el tratamiento

de un artículo de aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 DIC. 1977

HONNY CHEMICALS CO. LIMITED.

J. M. GOMEZ AGELO Y RUMBO

En su Firmado: J. Suarez Diaz

