(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 531 430**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 12764**

(51) Int Cl³ : C 07 D 255/02, 247/00; C 07 C 143/67, 143/78, 143/675, 147/06; C 07 F 9/38, 9/65; C 25 D 11/24.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 1er août 1983.

(30) Priorité DE, 7 août 1982, n° P 32 29 513.8.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 10 février 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Société dite : SANDOZ S.A., Société par actions.* — CH.

(72) Inventeur(s) : Hans Bohler et Ernst Weisskopf.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Sandoz Huningue S.A.

(54) Acides hydroxy-aromatiques, leur préparation et leur utilisation pour le colmatage des surfaces d'aluminium anodisé.

(57) L'invention concerne le colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé en présence d'un auxiliaire de colmatage qui est un composé organique incolore, solide à la lumière, ayant un poids moléculaire moyen d'au moins 350 et contenant au moins un groupe sulfo et un groupe carboxy aromatique et un groupe hydroxy aromatique situés tous les deux en ortho l'un par rapport à l'autre sur le même cycle aromatique.

FR 2 531 430 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

2531430

La présente invention a pour objet un procédé pour améliorer le colmatage des surfaces d'aluminium et d'alliages d'aluminium anodisés.

Il est courant de soumettre les surfaces d'aluminium et d'alliages d'aluminium anodisés, qui ont été teintes ou non, à un colmatage final à l'eau chaude. Ce n'est qu'après le colmatage que les surfaces oxydées acquièrent leur résistance optimale à la corrosion et que les teintures possèdent le maximum de solidité à la lumière et aux intempéries. Afin d'empêcher la formation d'un dépôt qui a tendance à se former au cours du colmatage,il est courant d'effectuer cette opération en présence d'agents qui inhibent la formation de ce dépôt. Cependant, il n'est en général pas possible d'obtenir une surface exempte de dépôt sans affecter défavorablement la qualité des surfaces ainsi colmatées. Même lorsque le colmatage a été bien effectué, les surfaces d'aluminium ou d'alliages d'aluminium ainsi traités ont tendance à subir un jaunissement provoqué par les intempéries. Ceci est observé nettement avec les couches oxydées non colorées et peut provoquer des modifications de nuances indésirables lorsque la surface a été teinte avec un colorant ou un pigment.

Par ailleurs, les résultats obtenus sont sensibles à un excès en agent auxiliaire de colmatage.

Ceci cause un problème en particulier dans les bains de traitement d'un certain volume où il n'est pas toujours possible de maintenir la concentration optimale dans toutes les parties du bain, de sorte que la qualité du colmatage peut en être affectée défavorablement.

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'il était possible d'éviter ces inconvénients en utilisant certains composés organiques contenant au moins un groupe sulfo comme auxiliaires de colmatage. L'utilisation de ces composés permet d'obtenir des surfaces de haute qualité , en particulier en ce qui concerne la qualité du colmatage, la résistance à la corrosion, les solidités aux intempéries et la faible formation de dépôt, ainsi qu'un haut rendement et une durée de vie prolongée du bain de traitement. Par suite de la sensibilité réduite aux variations de concentration, ces composés offrent une large marge de sécurité lorsqu'on ajoute du produit frais au bain de traitement épuisé.

L'invention concerne donc l'utilisation, comme auxiliaires de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé ou d'alliages d'aluminium anodisé , de composés organiques incolores, solides à la lumière, qui possèdent un poids moléculaire d'au moins 350 et qui contiennent

i) au moins un groupe sulfo,et

ii) un groupe carboxy aromatique et un groupe hydroxy aromatique situés en ortho l'un par rapport à l'autre sur le même cycle aromatique.

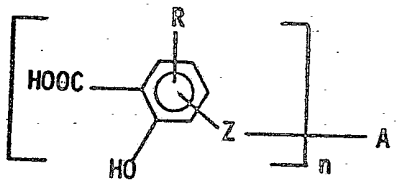
L'invention concerne également un procédé de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé , procédé selon lequel on effectue le colmatage ----------

en présence des composés tels que définis précédemment.

Dans ces composés, le groupe carboxy et le groupe hydroxy aromatiques sont fixés de préférence sur un noyau benzénique. Les alliages d'aluminium préférés contiennent au moins 80% en poids d'aluminium, plus préférablement au moins 90% en poids.

L'expression "composé solide à la lumière" signifie que la surface d'une pièce d'aluminium anodisé non teinte et colmatée en présence du composé ne présente pas de jaunissement significatif après 5 heures d'exposition à une lampe UV à arc selon la norme britannique 1615, 1972, annexe N, le colmatage étant effectué pendant 1 à 3 minutes par µm de couche d'oxyde sur la surface de la pièce d'aluminium et à l'aide d'un bain de colmatage d'eau chaude contenant 10 mg/litre du composé et une trace d'acide acétique pour amener le pH du bain entre 5,5 et 6.

Les composés préférés pour l'utilisation comme auxiliaires de colmatage, sont ceux répondant à la formule I



(I)

dans laquelle

R signifie l'hydrogène, -COOH ou $-SO_3H$

Z signifie -NH-, -CO-, $-SO_2-$ ou $-(CH_2)_m-$ où m est un nombre entier de 1 à 6,

A est un groupe organique formant pont de valence n, et

n est un nombre entier de 1 à 8,

le poids moléculaire étant d'au moins 350.

Lorsque n >1, chaque R et chaque Z peuvent respectivement être identiques ou différents et être situés sur des positions identiques ou différentes du noyau benzénique.

Le groupe Z est soit lié directement à un atome de carbone du groupe A ou forme, avec une partie du groupe A, un groupe -NH-CO-, -CO-NH-, $-SO_2-NH-$ ou -NH-CO-NH-, dans chaque cas la partie gauche du groupe correspondant au groupe Z et la partie droite du groupe étant la partie du groupe A.

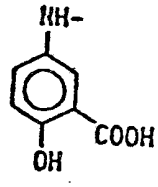
R signifie de préférence l'hydrogène ou $-SO_3H$.

Z signifie de préférence -NH- ou $-SO_2-$, plus préférablement -NH-. Z est de préférence situé en ortho ou para du groupe -OH lorsqu'il signifie -NH- et de préférence en position para lorsqu'il signifie $-SO_2-$. Lorsque R signifie $-SO_3H$ il est de préférence situé en para du groupe OH, Z étant alors de préférence en position ortho.

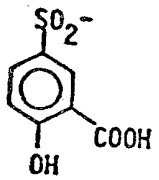
n signifie de préférence un nombre entier de 1 à 4, plus préférablement 2 ou 3.

Lorsque n est >1, les restes situés dans les crochets sont de préférence identiques.

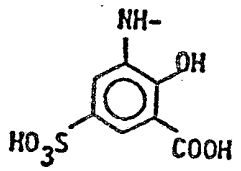
Les composés préférés sont ceux dans lesquels le reste situé dans les crochets est choisi parmi les restes a) à d) suivants :



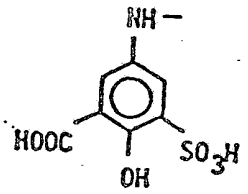
(a),



(b),



(c),



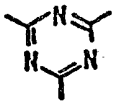
(d),

Les restes b), c) et d) sont les plus préférés.

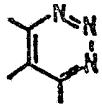
Les groupes A appropriés formant pont comprennent des groupes contenant des chaînes aliphatiques, des hétérocycles ou des cycles aromatiques auxquels les groupes a), c) et d) peuvent être liés directement ou par l'intermédiaire de groupes -CO-, -NHCO- ou $-SO_2-$, et des restes d'amines aromatiques auxquels le groupe b) peut être lié par l'intermédiaire de groupes -NH-.

Les systèmes hétérocycliques aromatiques appropriés comprennent les triazines, les diazines, les pyridazines, les pyrimidines, les phtalazines, les quinazolines et les quinoxalines. Les systèmes carbocycliques aromatiques appropriés comprennent les cycles benzéniques et les groupes biphényliques et naphtaléniques.

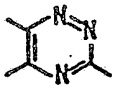
Les groupes A préférés sont ceux correspondants aux formules e) à y) suivantes :



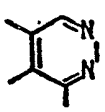
(e),



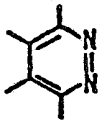
(f),



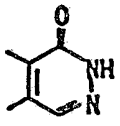
(g),



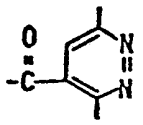
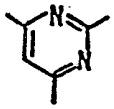
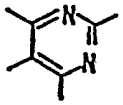
(h),

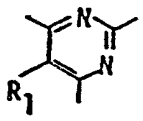
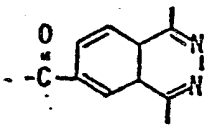
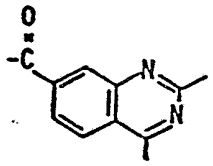


(i),

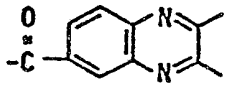
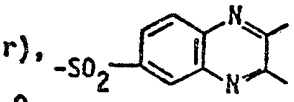


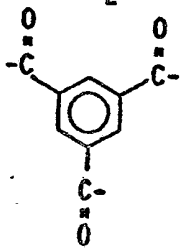
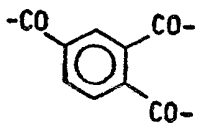
(k),

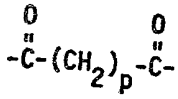
 (l),  (m),  (n),

 (o),  (p),  (q),

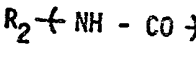
où R_1 signifie H, -CO, -CN, ou $-NO_2$,

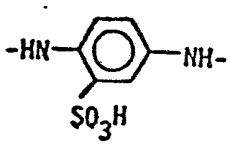
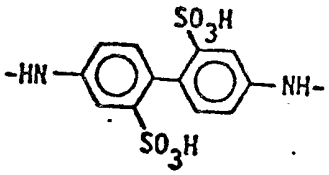
 (r),  (s),

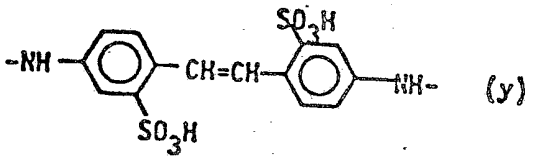
 (t_1)  (t_2)  (t_3)

 (u)

où p signifie 0 ou 1 à 6,

 (v)

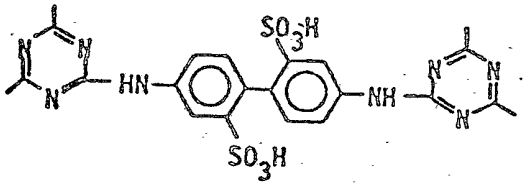
 (w),  (x)



(y)

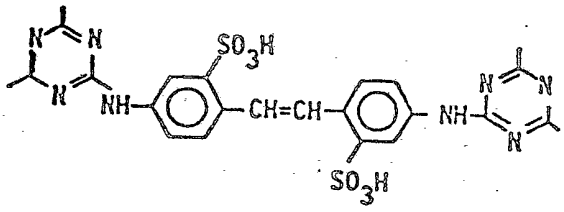
où n_1 signifie 2 ou 3 et R_2 est un groupe polyméthylène ou un reste di- ou trivalent du benzène, du méthylbenzène, du diphénylméthane ou du naphtalène.

Les groupes w), x) et y) peuvent être combinés avec les groupes e) à s) ci-dessus pour donner des groupes tels que ceux de formules(z) et (z_1)



(z)

et

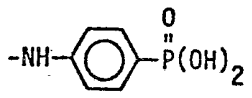


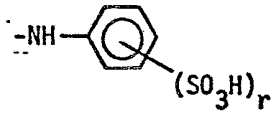
(z_1)

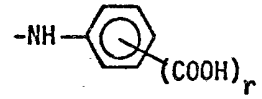
dans lesquelles un groupe w) , x) ou y) porte à chaque extrémité un groupe choisi parmi les groupes e) à s), qui peuvent être identiques ou différents, de préférence identiques, lesquels groupes terminaux sont liés au groupe Z. De tels groupes z) et z_1) sont préférés.

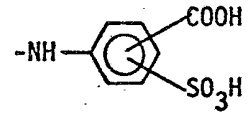
Un groupe A choisi parmi les groupes e) à v) peut être relié par ses valences libres, mais pas par toutes et de préférence par une seule, à un groupe hydrosolubilisant choisi parmi les groupes α) à ∂)

suivants :

α) 

β) 

γ) 

δ) 

où r signifie 1 ou 2.

Un groupe A choisi parmi les groupes e) à u), z) et z_1) peut être relié par ses valences libres, mais pas par toutes et de préférence par une seule, à un groupe choisi parmi les groupes hydroxy et les halogènes, comme le chlore ou le brome, de préférence le chlore, les halogènes ne pouvant être fixés sur les valences libres des groupes -CO- et $-SO_2-$.

Les groupes a), c) et d) peuvent être combinés avec les groupes A préférés choisis parmi e) à v) et les groupes tels que z) et z_1) ainsi que de tels groupes comportant des groupes solubilisants α) à [illegible]) et/ou des halogènes ou des groupes hydroxy, comme indiqués ci-dessus. Etant donné que les restes a)

et b) ne contiennent pas de groupes sulfo, de tels restes peuvent être présents uniquement si le composé contient un reste c) ou d) ou si le groupe A contient un groupe sulfo , par exemple un groupe β) ou ∂).

Le reste b) peut être combiné avec les groupes A) préférés choisis parmi w) , x) et y).

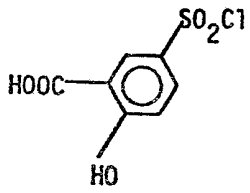
Les groupes A préférés sont les groupes e), k), l), m), n), p), q), r), s), t_1), t_2), u), v), x) et y), en particulier les groupes e), t_1), t_2), u), v), x) et y), spécialement le groupe e).

Les composés préférés sont ceux de formule I qui combinent des restes c) et d) avec un groupe A choisi parmi e), t_1), t_2) et u) et le reste b) avec un groupe A choisi parmi x) et y).

Les composés de formule I doivent posséder un poids moléculaire d'au moins 350. Les composés préférés sont ceux ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 1500, plus préférablement compris entre 600 et 900.

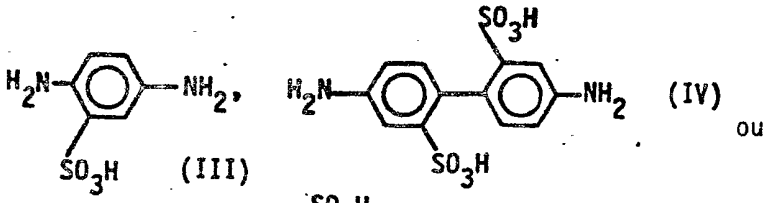
Les composés de formule I dans laquelle le reste entre crochet est choisi parmi les restes b), c) et d) et A est un groupe e) à z_1), pouvant porter un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants α) à ∂), des halogènes et des groupes hydroxy , sont des composés nouveaux et font également partie de la présente invention. Les composés nouveaux préférés sont ceux dans lesquels le groupe A ne comporte pas de groupe α) à ∂) ou d'halogène ou de groupe hydroxy.

Les composés de formule I dans laquelle le reste entre crochets est un reste b) et A est un groupe choisi parmi w), x) et y), peuvent être préparés par réaction du composé de formule II

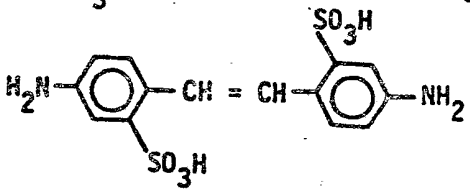


(II)

avec un composé de formule

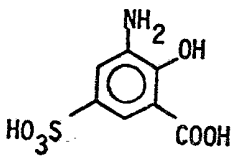


(III) (IV) ou

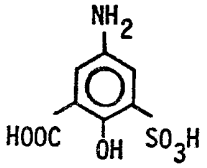


(V)

Les composés de formule I dans laquelle le reste entre crochets est un reste c) ou d) et A est un groupe choisi parmi e) à u), z) et z_1) peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule VI ou VII



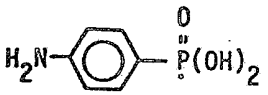
(VI)



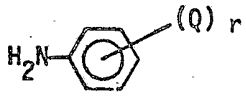
(VII)

ou par réaction des deux composés de formule VI et VII ensemble ou l'un après l'autre, avec un composé ou mélange de composés de formule $A-(Hal)_n$ où A et n ont les significations données précédemment et Hal signifie le chlore ou le brome. Un défaut molaire des composés de formules VI et VII fournit des composés dans lesquels A porte un ou plusieurs halogènes · ou, après hydrolyse, des groupes hydroxy.

Lorsque le groupe A contient un groupe solubilisant α) à ∫), les composés correspondants de formule I peuvent être préparés en faisant réagir le composé de formule $A-(Hal)_n$ où A est choisi parmi e) à u), z) et z_1), simultanément ou, de préférence, l'un après l'autre, avec un composé de formule VI et/ou de formule VII et un composé de formule VIII et/ou IX



(VIII)



(IX)

où r signifie 1 ou 2 et chaque Q signifie, indépendamment l'un de l'autre, un groupe -COOH ou $-SO_3H$.

Ces réactions ont lieu avec élimination d'acide chlorhydrique ou bromhydrique et peuvent être effectuées selon les procédés classiques, par exemple en milieu aqueux ou organique en présence d'une base pour fixer l'acide halogénohydrique formé.

Les composés de formule I dans laquelle le reste entre crochets est un reste c) ou d) et A est

un groupe v) portant éventuellement un groupe hydrosolubilisant, peuvent être préparés par réaction d'un di- ou tri-isocyanate de formule $R_2(N = C = O)_{n_1}$ avec un composé de formule VI et/ou de formule VII, et éventuellement avec un composé de formule VIII et/ou de formule IX. Les isocyanates appropriés comprennent le 1,4-tétraméthylènediisocyanate, le 1,6-hexaméthylènediisocyanate, le diphénylméthane-4,4'-diisocyanate, le toluène-2,4- ou -2,6-diisocyanate, le 1-méthylbenzène-2,4,6-tri-isocyanate, le benzène-1,3,5-triisocyanate, le naphtalène-1,5-di-isocyanate et le phénylène-1,4-diisocyanate.

Les autres composés de formule I sont connus ou peuvent être préparés selon des méthodes connues, à partir de produits connus.

Les procédés de colmatage de l'aluminium en présence d'auxiliaires de colmatage sont connus. Le procédé de colmatage de l'invention en présence des auxiliaires de colmatage de l'invention peut être effectué en deux étapes comprenant une première étape effectuée en présence de chromates ou de sels de nickel et de cobalt,de préférence l'acétate de nickel et/ou l'acétate de cobalt, et une seconde étape effectuée en l'absence de sels métalliques. Le colmatage peut également être effectué en une seule étape en présence ou en l'absence de tels sels métalliques. Les auxiliaires de colmatage de l'invention sont de préférence utilisés en l'absence de sels de métaux lourds, c'est-à-dire soit dans un procédé en une étape en l'absence de sels métalliques, soit dans la seconde étape d'un procédé en deux étapes mettant en jeu les sels métalliques dans la première étape.

Les auxiliaires de colmatage de l'invention, de préférence les composés de formule I, sont utilisés

de préférence à une concentration aqueuse comprise entre 1 et 100 mg/l (0,0001% à 0,01%), plus préférablement comprise entre 2 et 50 mg/l, en particulier comprise entre 5 et 20 mg/l. Le colmatage peut être effectué à une température comprise entre 50° et le point d'ébullition, de préférence à une température comprise entre 70° et le point d'ébullition. Le pH est de préférence compris entre 4,5 et 8, plus préférablement compris entre 5 et 7, en particulier compris entre 5,5 et 6,5, et peut être réglé d'une manière connue en soi, par l'utilisation d'acétate d'aluminium ou de tout autre système tampon approprié.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les températures sont données en degrés Celsius.

Exemple 1

Tout en agitant et en refroidissant entre -2 et +2°, on ajoute 126 g d'acide 3-amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoïque à une suspension de 226 g d'eau, de 600 g de glace, de 0,1 g d'agent tensio-actif et de 32,5 g de chlorure de cyanuryle finement pulvérisé (2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine). Par addition progressive de soude caustique à 15% en l'espace de 30 à 45 minutes, on ajuste le pH à 3,5 et on agite le mélange à ce pH et entre 0 et 3° pendant 2 heures et demie. On élève ensuite la température à 45° en l'espace d'une heure et demie, tout en maintenant le pH à 3,5 par addition de soude caustique à 15%. On maintient le mélange à 45° pendant 30 minutes, on le chauffe à 80-82° en l'espace de 45 minutes et on l'agite à 80-82° et à pH 3,5 pendant 4 heures. La réaction est considérée comme terminée lorsque le dosage au nitrite indique qu'il reste seulement de 2 à 4 g d'amine qui n'a pas réagi.

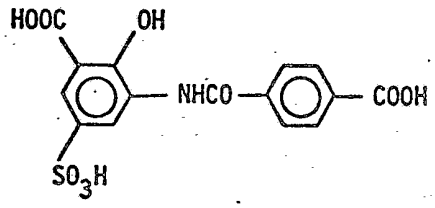
On règle ensuite le pH à 2,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré, on refroidit à la température ambiante, on filtre le produit qui a cristallisé, on le lave avec un peu d'acide acétique 2N et on le sèche.

On obtient 130,5 g d'un produit presque blanc contenant 107 g de 2,4,6-tris[2-oxy-3-carboxy-5-sulfo-phénylamino]-1,3,5-triazine, comme déterminé par chromatographie liquide à haute pression. Le produit de la réaction est obtenu sous forme de sel tétrasodique et contient de l'eau de cristallisation.

Exemple 2

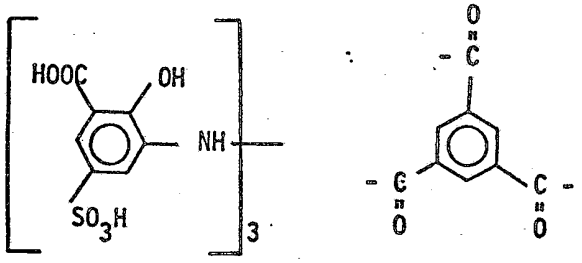
A une suspension refroidie à 0° et constituée de 35,8 g de chlorure de téréphtaloyle finement pulvérisé , de 226 ml d'eau, de 600 g de glace et 0,1 g d'agent tensio-actif, on ajoute sous agitation 42,0 g d'acide 3-amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoïque et on règle le pH à 3,5 par addition goutte à goutte d'une solution à 15% de soude caustique. On agite le mélange à ce pH pendant 1 heure à 3°, pendant 2 heures entre 3 et 18° et pendant 2 heures entre 18 et 26°, jusqu'à ce que le dosage au nitrite indique une teneur en amine résiduelle de 0,8 g.

On hydrolyse le produit de réaction à pH 8-8,5 pendant 3 heures à 26-33° et pendant 1 heure à 70-76°, on filtre la solution et on l'acidifie avec l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH 2,5. Après refroidissement à la température ambiante, on filtre le produit qui a cristallisé , on le lave avec de l'acide acétique 2N et on le sèche, ce qui donne 59,8 g d'un produit presque blanc contenant 54,4 g d'acide 4-(2-oxy-3-carboxy-5-sulfo-phénylaminocarbonyl) benzoïque de formule



Exemple 3

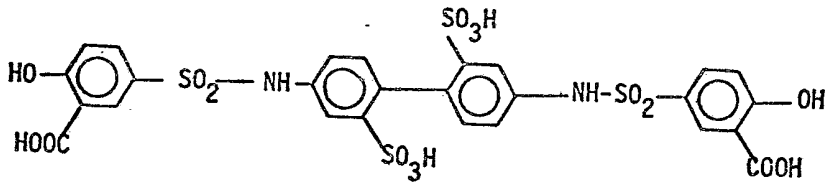
Une suspension contenant 26,55 g de chlorure de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique, 69,9 g d'acide 3-amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoïque , 180 ml d'eau, 400 g de glace et 0,1 g d'agent tensio-actif est ajustée à pH 3,5 par addition goutte à goutte d'une solution à 15% de soude caustique en l'espace de 3 heures et à une température comprise entre 0 et 5°, puis est agitée pendant 2 heures entre 4 et 18°. On augmente progressivement le pH et la température et on agite le mélange pendant 1 heure à pH 5,0 et à 42° puis à pH 7,0-7,5 à la même température. On isole ensuite le produit de réaction par acidification à l'acide chlorhydrique, filtration, lavage à l'acide acétique 2N et séchage. On obtient ainsi 70,4 g d'un produit presque blanc contenant 60,3 g de 1,3,5-tris [2-oxy-3-carboxy-5-sulfophénylaminocarbonyl]benzène de formule



Exemple 4

a) A 464 ml d'acide chlorosulfonique, on ajoute lentement et sous bonne agitation 146,8 g d'acide salicylique et on agite le mélange pendant 2 heures à 45°. On verse ensuite le mélange sur 600 g de glace et on l'agite pendant 15 minutes . On filtre le produit de réaction et on le lave avec 600 ml d'eau glacée ce qui donne le composé de formule II.

b) A une solution aqueuse de 33,4 g d'acide 4,4'-diamino-1,1'-diphényl-2,2'-disulfonique de pH 7, on ajoute le produit obtenu sous a) en l'espace de 30 minutes, ce qui fait tomber le pH à 3,7. Après addition de formiate de sodium à 40%, on sépare par filtration l'acide salicylsulfonique qui a précipité. Le filtrat (100 ml) contient 57 g du produit de condensation de formule

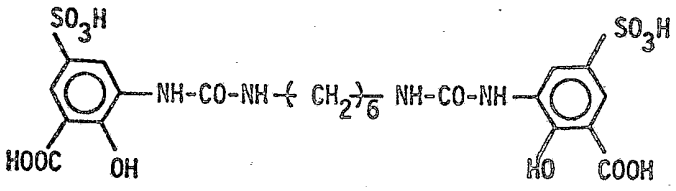


et peut être utilisé tel quel sans autre purification, après dilution appropriée , comme agent anti-dépôt.

Exemple 5

A une solution de 11,7 g d'acide 3-amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoïque dans 100 ml d'eau, réglée à pH 10-11 avec une solution concentrée de soude caustique, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 15 minutes, une solution de 5,5 ml d'hexaméthylène-

diisocyanate dans 50 ml d'acétone. Durant l'addition, la température s'élève de 30 à 37°. Après avoir agité pendant 1 heure, on ajoute 5 g d'auxiliaire de filtration, on agite le mélange pendant encore 1 heure et on le filtre. L'acétone du filtrat est éliminée par évaporation et le produit est dilué dans 125 ml d'eau déionisée. La solution contient 15,8 g du composé de formule



et peut être utilisée tel quel sans autre purification, à une dilution appropriée, comme agent anti-dépôt.

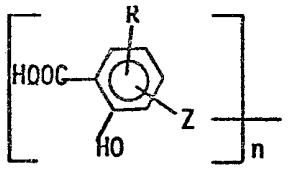
Exemples 6 à 14

En procédant comme décrit aux exemples 1 à 5, on peut obtenir les composé indiquées dans le tableau I suivant. Dans la préparation des composés des exemples 6 à 11, on peut faire réagir l'un après l'autre les 3 atomes de chlore du chlorure de cyanuryle respectivement à 0, 30-50° et 80-100°. Les atomes de chlore qui n'ont pas réagi peuvent être maintenus (exemple 8), hydrolysés (exemple 9), ou mis à réagir avec des groupes hydrosolubilisants (exemple 7) ou avec des diamines (exemples 10, 11).

(Tableau I voir page suivante)

TABLEAU I

Composés de formule



A

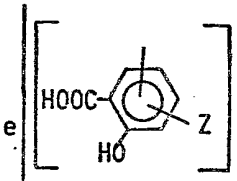
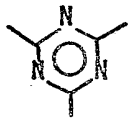
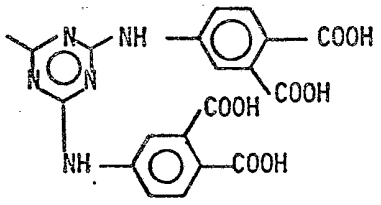
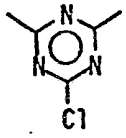
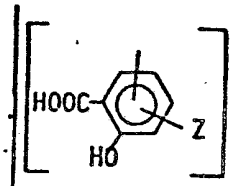
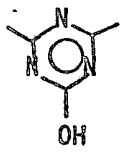
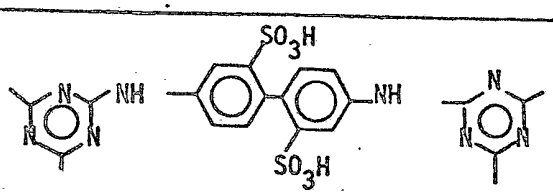
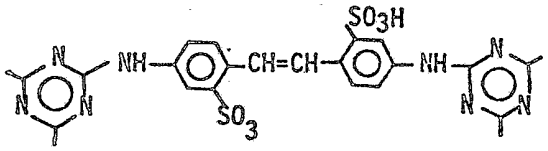
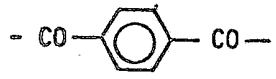
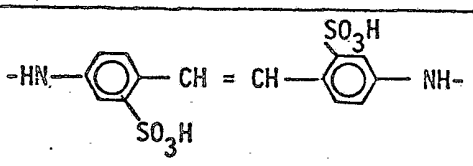
Exemple		n	A
6	Groupe d)	3	
7	Groupe c)	1	
8	Groupe c)	2	

TABLEAU I (suite)

Ex.		n	A
9	Groupe c)	2	
10	Groupe c)	4	
11	Groupe c)	4	
12	Groupe c)	2	
13	Groupe c)	2	
14	Groupe b)	2	

Exemple d'application

a) Anodisation et teinture

Des plaques d'aluminium (Peraluman PE 101,24 de la société Alusuisse) ayant une dimension 50 x 50 x 0,5 sont anodisées à 20° ± 0,5° selon le procédé par courant continu / acide sulfurique (épaisseur de la couche 12-13 µm) et sont ensuite teintes par hydrolyse en bronze moyen dans une solution d'un sel d'étain en utilisant un courant alternatif, selon le procédé Almecolor.

b) Colmatage

Les pièces teintes sont colmatées à ébullition pendant 30 minutes (2 minutes et demie par µm) dans un bain de colmatage d'eau déionisée réglé à pH 5,7 - 5,8 avec de l'acide acétique/ ammoniaque, ledit bain contenant 10 mg/l du composé de l'exemple 1. Lorsque le dépôt apparaît par suite de l'épuisement du bain , on régénère le bain avec une quantité supplémentaire de 10 mg/l du composé.

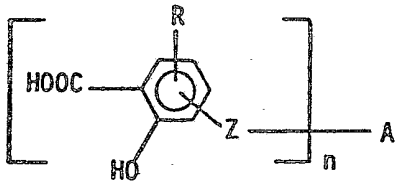
Le rendement est mesuré en unités de dm^2 de surface d'aluminium qui peut être colmatée sans formation de dépôt en utilisant 10 mg de composé. On obtient des résultats excellents.

La qualité du colmatage est déterminée selon la norme ISO 3210. On obtient des résultats excellents même lorsqu'on utilise un excès de composé (50 mg/l et 100 mg/l) .

On obtient de bons résultats similaires en utilisant les composés des exemples 2 à 14.

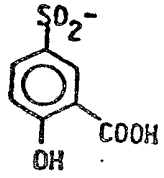
REVENDICATIONS

1.- Un composé de formule I

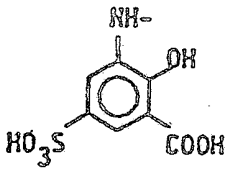


(I)

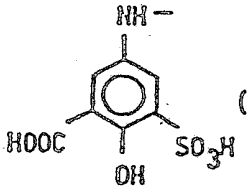
dans laquelle le reste entre crochet est choisi parmi les restes b), c) et d)



(b),



(c),

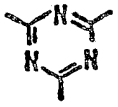


(d),

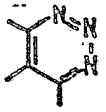
n est un nombre entier de 1 à 4, et

A est choisi parmi

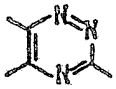
i) les groupes e) à z_1) suivants :



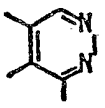
(e),



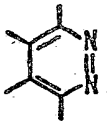
(f),



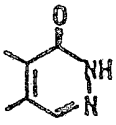
(g),



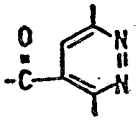
(h),



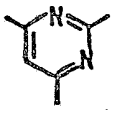
(i),



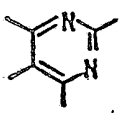
(k),



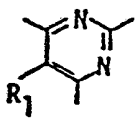
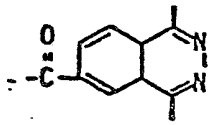
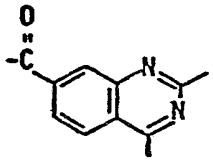
(l),



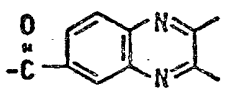
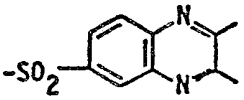
(m),

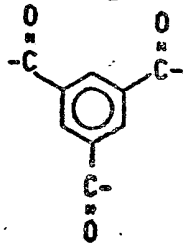
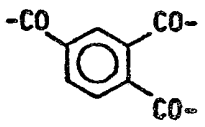


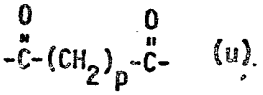
(n),


(o),

(p),

(q),

où R_1 signifie H, -CO, -CN ou $-NO_2$,


(r),

(s),

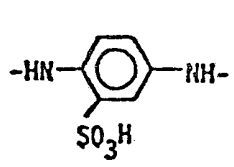
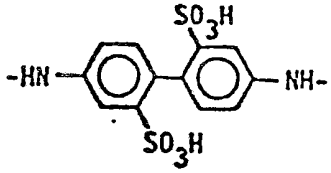

(t_1)

(t_2)

(t_3)

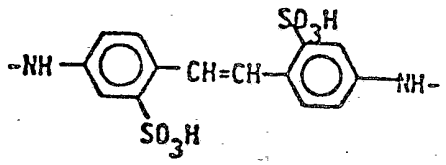

(u)

où p signifie 0 ou 1 à 6,

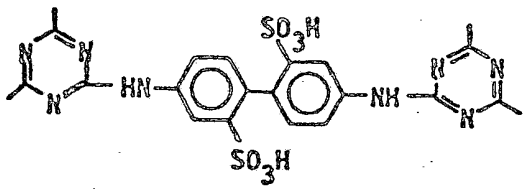
$$R_2 \left(NH - CO \right)_{n_1} \qquad (v)$$

où n_1 signifie 2 ou 3 et R_2 est un groupe polyméthylène ou un reste divalent ou trivalent du benzène, du méthylbenzène, du diphénylméthane ou du naphtalène,


(w),

(x)

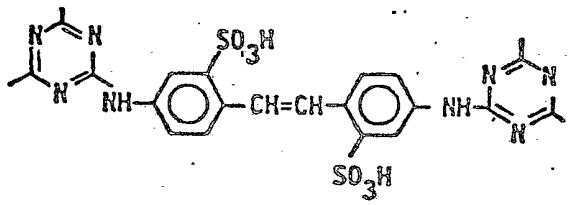


(y)



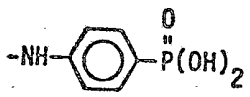
(z)

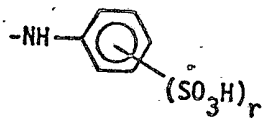
et



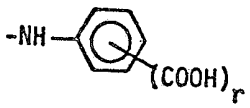
(z_1)

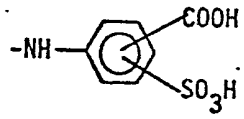
ii) les groupes e) à v), z) et z_1) dans lesquels les valences libres, mais pas toutes, sont reliées à un groupe hydrosolubilisant choisi parmi les groupes α) à δ) suivants :

α) 

β) 

où r signifie 1 ou 2

γ) 

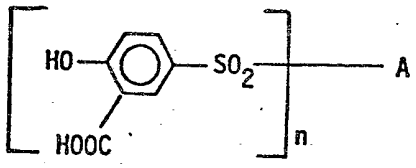
δ) 

iii) les groupes e) à u) , z) et z_1) dans lesquels les valences libres, mais pas toutes, sont reliées à un groupe choisi parmi le groupe hydroxy et les halogènes, les halogènes ne pouvant être reliés aux valences libres des groupes -CO- ou $-SO_2$,

A étant choisi parmi les groupes w), x) et y) lorsque le reste entre crochet est un reste b), et

A ayant une signification autre qu'un groupe w), x) ou y) lorsque le reste entre crochet signifie un reste c) ou d).

2.- Un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



dans laquelle n signifie 2 et A est un groupe w), x) ou y) tel que défini à la revendication 1.

3.- Un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule I, le reste entre crochet est un reste c) ou d) tel que défini à la revendication 1, et A est un groupe e) t_1), t_2) ou u), tel que défini à la revendication 1, dans lequel les valences libres , mais pas toutes, peuvent être reliées à un groupe choisi parmi le chlore, le brome, le groupe hydroxy et les groupes α), β), δ) et ε) définis

à la revendication 1, ou un groupe v) dont les valences libres, mais pas toutes, peuvent être reliées à un groupe choisi parmi les restes α), β), γ) et δ).

4.- Un composé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le reste entre crochet est un reste c) ou d) tel que défini à la revendication 1 et A signifie un groupe e), t_1), t_2), u) ou v) tel que défini à la revendication 1 ne comportant pas de groupes supplémentaires.

5.- Un composé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, dans la formule I, le groupe A est un groupe e) et n signifie 3 ou bien A est un groupe e) comportant un seul groupe choisi parmi le chlore, le brome, le groupe hydroxy et les groupes α), β), γ) et δ) tels que définis à la revendication 1, et n signifie 2.

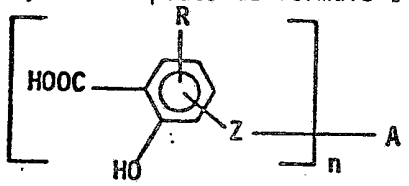
6.- La 2,4,6-tris-(2-oxy-3-carboxy-5-sulfo-phénylamino)-1,3,5-triazine.

7.- L'utilisation comme auxiliaire de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé, de composés organiques incolores, solides à la lumière, ayant un poids moléculaire d'au moins 350 et contenant

i) au moins un groupe sulfo, et

ii) un groupe carboxy aromatique et un groupe hydroxy aromatique situés tous les deux en ortho l'un par rapport à l'autre sur le même cycle aromatique.

8.- L'utilisation comme auxiliaire de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé, des composés de formule I



(I)

dans laquelle

R signifie l'hydrogène ou un groupe -COOH ou $-SO_3H$

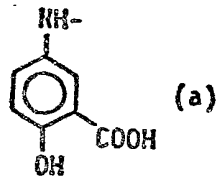
Z signifie -NH-, -CO-, $-SO_2-$ ou $-(CH_2)_m-$ où m est un nombre entier de 1 à 6,

A signifie un groupe organique formant pont de valence n, et

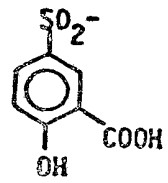
n est un nombre entier de 1 à 8,

les composés ayant un poids moléculaire d'au moins 350.

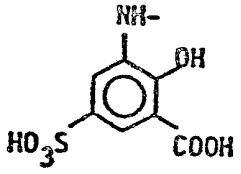
9.- L'utilisation comme auxiliaires de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé, des composés de formule I spécifiés à la revendication 8, dans laquelle le reste entre crochet est choisi parmi les restes a), b), c) et d) suivants :



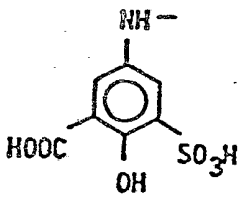
(a)



(b)



(c)



(d)

10.- L'utilisation comme auxiliaires de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé, des composés spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

11.- Procédé de colmatage des surfaces d'aluminium anodisé et d'alliages d'aluminium anodisé, caractérisé en ce qu'on effectue un colmatage en présence d'un composé organique incolore, solide à la lumière, ayant un poids moléculaire d'au moins 350 et contenant

i) au moins un groupe sulfo,et

ii) un groupe carboxy aromatique et un groupe hydroxy aromatique situés tous les deux en ortho l'un par rapport à l'autre sur le même cycle aromatique.

12.- Un procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue le colmatage en présence d'un composé de formule I tel que spécifié à la revendication 8.

13.- Un procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on effectue le colmatage en présence d'un composé de formule I tel que spécifié à la revendication 9.

14.- Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on effectue le colmatage en présence d'un composé tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

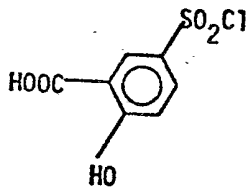
15.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise l'auxiliaire de colmatage dans un procédé à une étape en l'absence de sels de métaux lourds.

16.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise l'auxiliaire de colmatage dans la seconde étape d'un procédé en deux phases dans lequel on emploie, dans la première étape des chromates ou des sels de cobalt et/ou de nickel.

17.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce qu'on utilise l'auxiliaire de colmatage à une concentration aqueuse de 5 à 20 mg/l, à une température comprise entre 70° et le point d'ébullition et à un pH de 5,5 à 6,5.

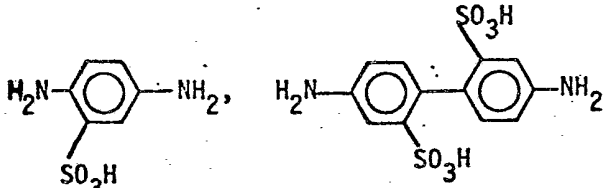
18.- Un procédé de préparation des composés spécifiés à la revendication 2, caractérisé en ce

qu'on fait réagir un composé de formule II

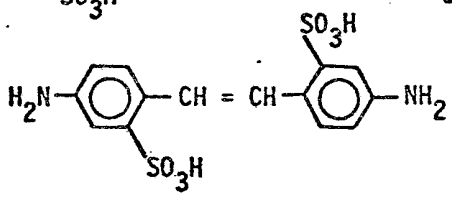


(II)

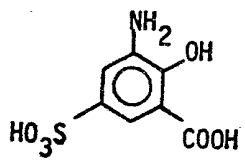
avec un composé répondant à l'une des formules suivantes



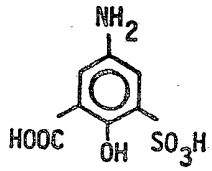
ou



19.- Un procédé de préparation des composés de formule I spécifiés à la revendication 1, dans laquelle le reste entre crochet est un reste c) ou d) et A est un groupe choisi parmi les groupes e) à u), z) et z_1) ou parmi de tels groupes comportant un ou plusieurs halogènes ou groupes hydroxy, caractérisé en ce qu'on fait réagir complètement ou partiellement un composé de formule VI ou VII



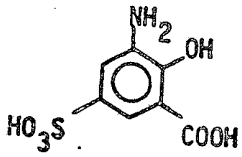
(VI)



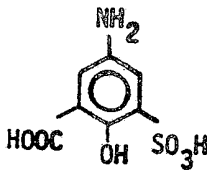
(VII)

ou les deux composés de formules VI et VII soit simultanément soit l'un après l'autre,
avec un composé ou mélange de composés de formule $A-(Hal)_n$ dans laquelle A a la signification donnée ci-dessus et Hal signifie le chlore ou le brome,
et on hydrolyse éventuellement les atomes d'halogène en groupes hydroxy.

20.- Un procédé de préparation des composés de formule I spécifiés à la revendication 1, dans laquelle le reste entre crochet est un reste c) ou d) tel que défini à la revendication 1 et A est un groupe e) à u), z) ou z_1) tel que défini à la revendication 1 comportant un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants α) à δ) tels que définis à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir simultanément ou l'un après l'autre, un composé de formule VI et/ou de formule VII

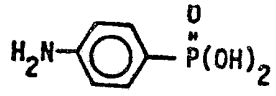


(VI)

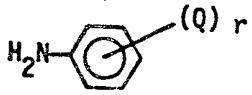


(VII)

avec un ou plusieurs composés de formule VIII et/ou IX



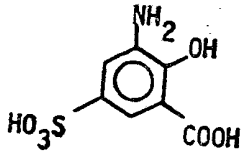
(VIII)



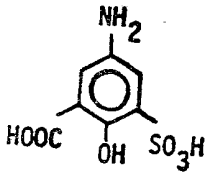
(IX)

dans laquelle
r signifie 1 ou 2 et chaque Q signifie, indépendamment l'un de l'autre, un groupe -COOH ou $-SO_3H$.

21.- Un procédé de préparation des composés de formule I spécifiés à la revendication 1 , dans laquelle le reste entre crochet est un reste c) ou d) tel que défini à la revendication 1 et A est un groupe v) comportant éventuellement un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants α) à δ) définis à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un di- ou un tri-isocyanate de formule R_2—(N = C =O)$_{n_1}$, dans laquelle R_2 et n_1 ont les significations données à la revendication 1, avec un composé de formule VI et/ou VII

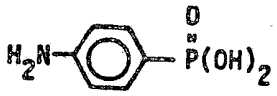


(VI)



(VII)

et éventuellement avec un ou plusieurs composés de formule VIII et/ou IX



(VIII)



(IX)

dans laquelle r et Q ont les significations données à la revendication 20.

22.- L'aluminium anodisé et les alliages d'aluminium anodisé , caractérisés en ce qu'ils comportent une surface colmatée selon le procédé spécifié à l'une quelconque des revendications 11 à 17.