

369249



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-23  
SUBCLASE B

M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención a nombre de:  
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN 65,  
Müllerstrasse 170-172 y en 4619 BERGKAMEN,  
Waldstrasse 14 (ALEMANIA); por: "PROCEDI-  
MIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN BAÑO DE -  
ZINC GALVANICO ACIDO PARA LA DEPOSICION DE  
REVESTIMIENTOS DE ZINC BRILLANTES".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un electrolito ácido, que no contiene ningún agente formador de complejo orgánico, para la deposición de revestimientos de zinc desde brillantes hasta muy brillantes.

5

En la práctica se han difundido en el máximo grado los baños de zinc cianúricos alcalinos, que contienen el zinc en forma de una mezcla de los complejos de hidroxido y de cianuro. Estos baños tienen diferentes desventajas; el contenido de cianuro es un peligro constante para las personas que trabajan junto al baño; los baños experimentan un continuo envejecimiento por descomposición del cianuro y -

10



formación de carbonatos; las aguas residuales deben ser sometidas a un costoso tratamiento para la destrucción de los iones cianuro y para la precipitación del zinc en forma de hidróxido.

5                   Se ha intentado reemplazar el venenoso cianuro por agentes formadores de complejo más inofensivos, por ejemplo por ácido etilendiaminotetraacético o por compuestos similares. Sin embargo, esto no aporta ninguna ventaja esencial en el desvenenamiento de las aguas residuales, ya que los complejos son la mayor parte de las veces muy estables y el zinc no puede ser precipitado como hidróxido por simple neutralización. Por lo tanto, en muchos casos es necesario el mismo costoso tratamiento de aguas residuales que en el caso de baños de zinc cianúricos. Además, se ha mostrado que estos electrolitos son muy sensibles frente a impurezas con metales extraños, tales como por ejemplo hierro, cobre o níquel. Cantidades muy pequeñas de estos metales ya conducen a un fuerte perjuicio del brillo de las capas depositadas y a defectos en la subsiguiente cromatización.

10

15

20                   El tratamiento de las aguas residuales es carente de problemas en el caso de baños de zinc ácidos, que no contienen ningún agente formador de complejos y en los cuales el zinc está presente en forma de iones  $Zn^{++}$  libres. En este caso, es suficiente una simple neutralización para precipitar el zinc cuantitativamente en forma de hidróxido. Electrolitos de este tipo, que se mezclan con sulfato de zinc o también con cloruro de zinc, fluoroborato de zinc y/o sulfato de zinc, y normalmente contienen también sales conduc-

25



toras y eventualmente ácido bórico, son conocidos. Son utilizados por ejemplo para el zincado de alambre o de chapas o bandas en el procedimiento de paso o circulación. El precipitado de zinc precipita en este caso en forma no brillante sino en forma mate y finamente cristalina. Además, el poder cubriente de estos electrolitos es malo. Se propusieron también baños de zinc ácidos que hacen posible la deposición de revestimientos brillantes y que en calidad de agentes -- formadores de brillo contienen sustancias orgánicas en pequeñas cantidades.

Así, es conocido a partir de la DAS 1.253.986 añadir a los baños de zinc aminas primarias con al menos 4 átomos de carbono en la molécula y productos de condensación, solubles en agua, de ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído. Las aminas, que se utilizan en cantidades de 0,2 a 20 g por litro y superiores, son sin embargo típicos formadores de complejos que causan dificultades en el tratamiento de las aguas residuales. Especialmente, cuando las aguas residuales contienen simultáneamente iones cobre o níquel procedentes de otros baños galvánicos, los metales pesados ya no pueden ser precipitados por una simple neutralización.

También, los compuestos de imidazolinio descritos en la DAS 1.263.445 son agentes formadores de complejos con las desventajas citadas. Son añadidos a los baños de zinc en cantidades relativamente grandes de 1 a 100 g por litro, pero a pesar de ello por si solos proporcionan solo pequeños efectos de brillo. Por lo tanto, deben ser utilizados juntamente con agentes formadores de brillo conocidos, tales como gela-



tina y piperonal. En este caso, sin embargo, se hacen obser-  
vables también sus desventajas, tales como por ejemplo ines-  
tabilidad en el electrolito, fragilidad y mala resistencia  
mecánica de adherencia de los revestimientos de zinc.

5                   Otra combinación de agentes formadores de brillo  
que está indicada en la DAS 1.266.097, consta de hidroliza-  
dos de proteínas de carne y aldehidos (los últimos en forma  
de sus compuestos por adición de bisulfito). Sin embargo, los  
baños de zinc con estos aditivos tienden intensamente a la  
10                   deposición de revestimientos de aspecto granulado con relie-  
ve. El margen de brillo es además relativamente estrecho, es  
decir, con bajas densidades de corriente los revestimientos  
de zinc precipitan en forma mate.

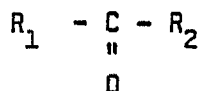
                  Finalmente, la solicitud de patente holandesa - -  
15                   67.06919 describe baños de zinc ácidos que en calidad de -  
agentes formadores de brillo contienen un compuesto carboní-  
lico aromático, un compuesto de polioxietileno tensioactivo  
no ionógeno, cloruro de amonio y/o otro compuesto que forma  
sales complejas solubles, con sales de zinc, en el margen de  
20                   pH entre 2,5 y 5,5. Estos electrolitos no pueden ser hechos  
trabajar con insuflación de aire, ya que con el contenido -  
necesario de compuestos de polioxietileno tensioactivos de  
0,5 a 20 gramos por litro aparece una muy intensa formación  
de espuma. Por ello, solo es posible depositar revestimien-  
25                   tos de zinc desde pulidos a brillantes, mientras que no se  
puede lograr la considerable elevación de brillo, que se lo-  
gra normalmente por insuflación de aire y el intenso movi-  
miento de electrolito ligado con ello.



5 Muchos compuestos carbonílicos aromáticos, espe-  
cialmente aldehidos y ácidos carboxílicos, proporcionan -  
además en combinación con compuestos de polioxietileno -  
tensioactivos revestimientos de zinc en relieve, oscuros o  
solo brillantes en un margen muy estrecho de densidades de  
corriente.

10 El presente invento se ha establecido la finalidad  
de evitar las desventajas de los citados baños de zinc y de  
hacer posible la deposición de precipitados más dúctiles -  
desde brillantes hasta muy brillantes con buena diseminación  
de profundidad de brillo. Además, estos electrolitos deben  
estar libres de agentes formadores de complejos, con el fin  
de hacer posible un desenvenamiento de aguas residuales  
por simple neutralización.

15 La solución de este problema se logra, de acuerdo  
con el invento, por utilización de baños de zinc galvánicos,  
ácidos, que no contienen ningún agente formador de complejos  
orgánico, los cuales están caracterizados porque contienen  
N-polivinilpirrolidona-(2) y uno o varios compuestos de la  
20 fórmula general



25 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o distintos y representan un  
radical arilo o un radical heterocíclico de 5 o 6 miembros  
con uno o varios átomos de N y/o de O, estando unidos los ra-  
dicales con el grupo CO eventualmente a través de una cadena  
hidrocarbonada saturada o insaturada con preferiblemente has-  
ta 4 átomos de carbono, o un radical fenilcarbonilalcoholo,

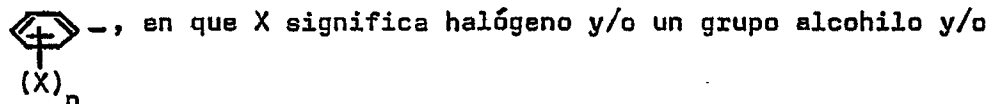


o en la que  $R_1$  posee los significados indicados y  $R_2$  significa un radical hidrocarbonado alifático saturado o insaturado, con preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxycarbonilalcoholo o un radical cianalcoholo.

5

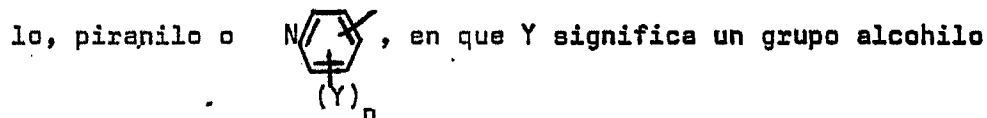
Se distinguen especialmente los compuestos en los cuales, en la fórmula general,  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o distintos y significan los radicales, eventualmente unidos a través de una cadena de vinileno, con el grupo CO, fenilo, naftilo o -

10



alcoxi y/o un grupo nitrilo, y n significa un número entero de 1 a 3, o significan los radicales, eventualmente unidos a través de una cadena vinileno, con el grupo CO, piridilo, furilo,

15



fenilcarbonilmetilo, o en los cuales  $R_1$  posee los significados indicados y  $R_2$  significa un radical hidrocarbonado alifático, saturado o insaturado con preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, alcoxycarbonilmetilo inferior o cianometilo.

20

Los sustituyentes X e Y pueden sustituir de modo igual o diferente, de una a tres veces, el nucleo fenilo o el nucleo piridino. A modo de ejemplo se pueden citar como sustituyentes: para X, halógeno tal como flúor, cloro o bromo, etc., alcoholo inferior, tal como metilo, etilo, etc., halogenoalcoholo, tal como trifluorometilo, etc., el grupo hidroxilo, alcoxi inferior, tal como metoxi, etoxi, etc., y el -

25



grupo CN; para Y, alcohol inferior, tal como metilo, etilo, etc. y alcoxi inferior tal como metoxi, etoxi, etc.

5 En calidad de cadenas hidrocarbonadas alifáticas saturadas o insaturadas para la unión o enlace eventualmente deseado de los radicales arilo o de los radicales heterocíclicos con el grupo CO, se pueden citar a modo de ejemplo: metileno, etileno, propileno, vinileno, etc.

10 En calidad de radicales alcoxicarbonilalcoholo se pueden citar a modo de ejemplo los radicales metoxicarbonilmetilo, etoxicarbonilmetilo y propoxicarbonilmetilo, o los correspondientes radicales etílicos, propílicos o vinílicos, etc., y en calidad de radicales cianalcoholo se consideran a modo de ejemplo cianometilo y cianoetilo, etc.

15 En calidad de radicales hidrocarbonados alifáticos saturados o insaturados se pueden citar, finalmente, a modo de ejemplo, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, ter-butilo, etinilo, etenilo, propenilo, butinilo, etc.

20 Los componentes individuales parecen afectarse recíprocamente en el baño, ya que la mejora encontrada llega, sorprendentemente, más allá del efecto aditivo que se podía esperar de los componentes individuales.

25 Por lo tanto, los componentes individuales desarrollan la acción deseada en el baño del presente invento solo en el caso de una utilización conjunta. Por si solas, ni la cetona ni la polivinilpirrolidona proporcionan resultados satisfactorios.

Los aditivos que se han de utilizar según el inven



to son de por si conocidos y pueden ser preparados de modo de por si conocido; la N-polivinilpirrolidona - (2) puede ser preparada por ejemplo por polimerización de vinilpirrolidona en solución en presencia de azoisobutironitrilo (véase memoria de patente alemana 922.378).

5

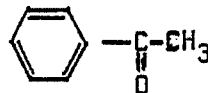
El grado de polimerización de la polivinilpirrolidona - (2) utilizada puede variar dentro de amplios límites y puede encontrarse por ejemplo entre aproximadamente 5 y 1000. Se prefieren productos con pesos moleculares medios de aproximadamente 10000 a 30000 o viscosidades específicas de aproximadamente 17 a 25.

10

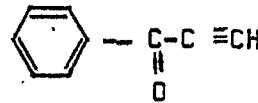
En la siguiente tabla están representados a modo de ejemplo compuestos de por si conocidos, que pueden ser utilizados de acuerdo con el invento en baños de zinc ácidos juntamente con polivinilpirrolidona.

15

Acetofenona

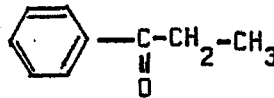


Etilfenilcetona

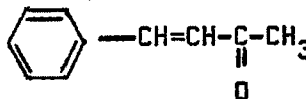


20

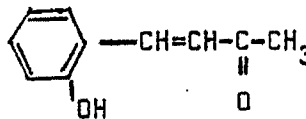
Propiofenona



Benzalacetona

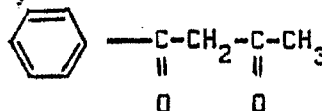


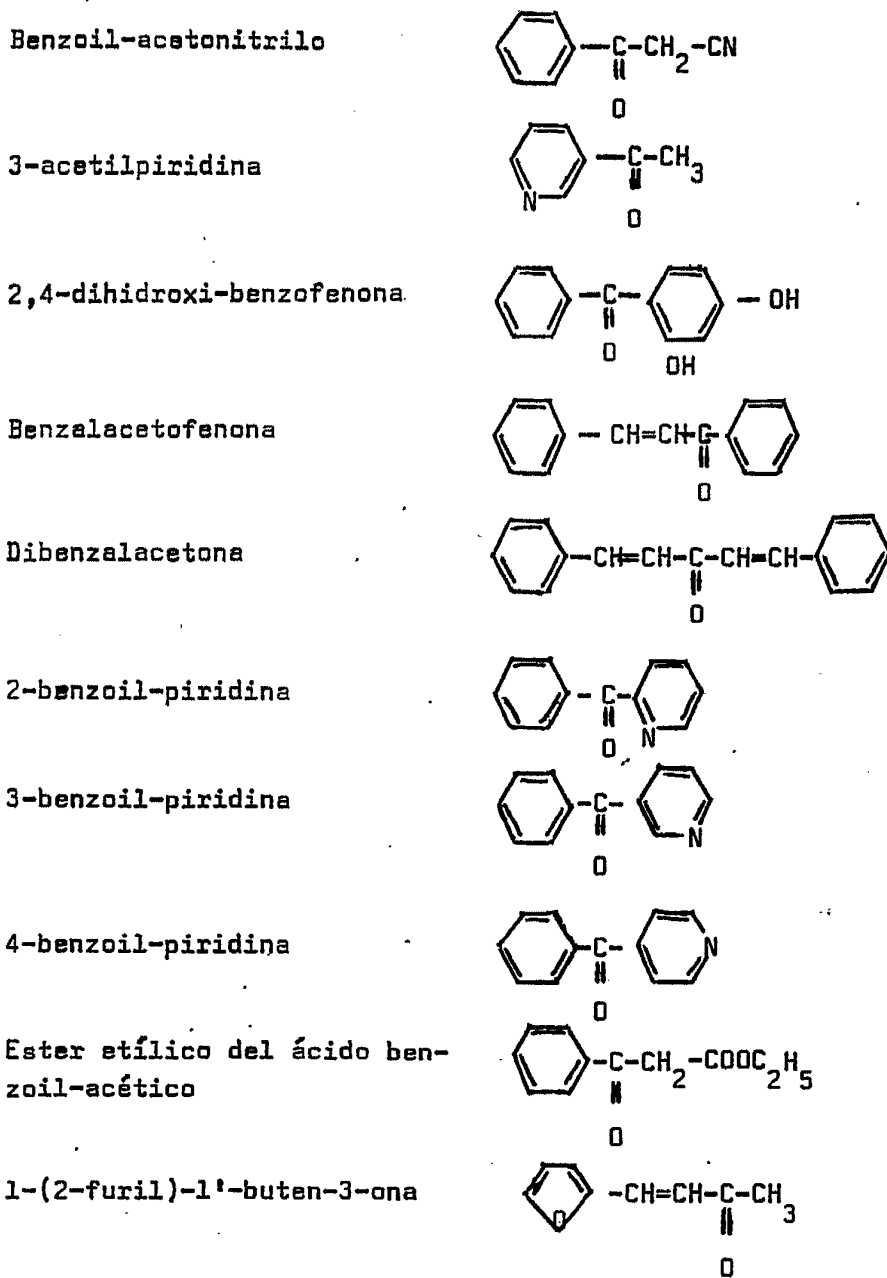
2-hidroxibenzal-acetona



25

Benzoil-acetona





Las cantidades que son necesarias para una deposi-  
ción brillante de zinc, ascienden en el caso de las cetonas  
a aproximadamente 0,01 a 0,5 gramos/litro, preferiblemente  
0,05 a 0,3 gramos/litro, y en el caso de la polivinilpirro-  
lidona a aproximadamente 0,5 a 100 gramos/litro, preferible  
mente 2 a 10 gramos/litro. En calidad de electrolito se uti

15



liza generalmente una solución de sulfato de zinc, cloruro de amonio y ácido bórico, con la siguiente composición:

|   |                                      |                   |
|---|--------------------------------------|-------------------|
| 5 | Sulfato de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 100 - 600 g/litro |
|   | Cloruro de amonio $NH_4Cl$           | 10 - 100 g/litro  |
|   | Acido bórico $H_3BO_3$               | 0 - 40 g/litro    |

En lugar de sulfato de zinc se pueden utilizar, al menos parcialmente, también otras sales de zinc, tales como por ejemplo cloruro de zinc, acetato de zinc, fluoroborato de zinc y/o sulfamato de zinc. El cloruro de amonio puede ser reemplazado parcialmente o totalmente por sulfato de amonio u otras sales conductoras, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio, acetato de sodio, sulfato de aluminio y similares.

Como aditivos adicionales, se pueden utilizar otros agentes formadores de brillo usuales, tales como por ejemplo derivados de tiadiazol, compuestos de alto peso molecular, y/o agentes humectantes.

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Valor de pH: 3,0 - 6,0

Temperatura: 10-45°C, preferiblemente 20 - 30°C

Densidad de corrientes (catódica): 0,1 - 10,0 amperios/dm<sup>2</sup>; movimiento del electrolito por insuflación de aire o por movimiento de barras de cátodo.

En el caso en que se establezcan solo pequeñas exigencias en cuanto al brillo y a la velocidad de deposición, se puede trabajar también sin movimiento del electrolito.

Los agentes formadores de brillo que se han de utilizar de acuerdo con el invento son extraordinariamente esta-



bles en el electrolito de zinc; su actividad no disminuye incluso después de muy largo tiempo. Son apropiados tanto para el zincado brillante de artículos de exposición como también para el de artículos en serie en aparatos de tambor o de campana. En el caso del zincado de artículos de exposición, se logra un brillo especialmente brillante y exento de velo, si dentro del baño se insufla aire, ya que con ello el cambio de electrolito en la superficie del cátodo es especialmente intenso. Sin embargo, también se puede trabajar con el usual movimiento de los artículos, por ejemplo por movimiento de barras de cátodo.

Otra nueva ventaja consiste en que electrolitos con los agentes formadores de brillo que se han de utilizar de acuerdo con el invento son relativamente insensibles frente a impurezas con metales extraños, especialmente con hierro. De esta manera, no aparece en la práctica ninguna perturbación cuando piezas de acero que han de ser galvanizadas se encuentran dentro del baño sin paso de corriente, por ejemplo cuando caen del bastidor para los artículos.

Los siguientes ejemplos explican el invento: en calidad de polivinilpirrolidona - (2) se utilizaron productos con las siguientes viscosidades: cP a 25°C de la solución acuosa al 5%: 1,35 y 1,8:

EJEMPLO 1:

25

|  |             |
|--|-------------|
| Sulfato de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) | 145 g/litro |
| Cloruro de amonio                        | 53 "        |
| Acido bórico                             | 20 "        |



Polivinilpirrolidona - (2) 3 g/litro  
Benzal acetona 0,1 "  
Valor de pH: 5,5  
Temperatura: 25°C.  
5 Densidad de corriente: 0,1-5,0 amperios/dm<sup>2</sup>  
Insuflación de aire.

EJEMPLO 2:

Sulfato de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 7 H_2 O$ ) 290 g/litro  
Cloruro de amonio 25 "  
10 Polivinilpirrolidona -(2) 5 "  
Propiofenona 0,1 "  
Producto de adición de nonilfenol y  
óxido de etileno 0,04 "  
Valor de pH: 4,5  
15 Temperatura: 30°C.  
Densidad de corriente: 0,1-6,0 amperios/dm<sup>2</sup>  
Movimiento de los artículos

EJEMPLO 3:

Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) 70 g/litro  
20 Sulfato de amonio 130 "  
Cloruro de sodio 10 "  
Polivinilpirrolidona -(2) 3 "  
Benzalacetona 0,1 "  
Ester etílico del ácido benzoil acético 0,1 "  
25 Etihexilsulfato de sodio 0,5 "



Valor de pH: 5,0

Temperatura: 25°C

Densidad de corriente: 0,1-5,0 amperios/dm<sup>2</sup>

Insuflación de aire

5

EJEMPLO 4:

|   |             |
|---|-------------|
| Sulfato de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )    | 145 g/litro |
| Cloruro de amonio                           | 53 "        |
| Acido bórico                                | 20 "        |
| Polivinilpirrolidona-(2)                    | 3 "         |
| 1-(2-furil)-1'-buten-3-ona                  | 0,1 "       |
| Nonilfenol-(óxido de etileno) <sub>15</sub> | 0,4 "       |

10

Valor de pH: 4,2

Temperatura: 25°C

Densidad de corriente: 0,1-5 amperios/dm<sup>2</sup>

15

Movimiento de los artículos

EJEMPLO 5:

|   |             |
|---|-------------|
| Sulfato de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) | 290 g/litro |
| Cloruro de amonio                         | 25 "        |
| Polivinilpirrolidona-(2)                  | 5 "         |
| 3-acetilpiridina                          | 3 "         |
| Alcohol graso-poliglicol éter             | 0,2 "       |

20

Valor de pH: 4,8

Temperatura: 30°C

Densidad de corriente: 0,1-7,5 amperios/dm<sup>2</sup>

25

Movimiento de los artículos



EJEMPLO 6:

|    |   |             |
|----|---|-------------|
|    | Sulfato de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )              | 145 g/litro |
|    | Cloruro de amonio                                     | 53 "        |
|    | Polivinilpirrolidona-(2)                              | 2,5 "       |
| 5  | 1-(2-furil)-1'-buten-3-ona                            | 0,2 "       |
|    | Sal de sodio de dodecilfenol poliglicol éter sulfato  | 0,1 "       |
|    | Valor de pH: 5,0                                      |             |
|    | Temperatura: 25°C                                     |             |
| 10 | Densidad de corriente: 0,1-5 amperios/dm <sup>2</sup> |             |
|    | Movimiento de los artículos                           |             |

Bajo las condiciones indicadas en los ejemplos antes citados se pueden depositar revestimientos de zinc muy brillantes con buena diseminación de profundidad.



N O T A  
=====

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la producción de un baño de zinc galvánico ácido, para la deposición de revestimientos de zinc brillantes, caracterizado porque se mezcla (A) N-polivinilpirrolidona-(2) y un compuesto (B) de la fórmula general  $R_1-C(=O)-R_2$  en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o distintos y representan un radical arilo o un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros con uno o varios átomos de N y/o de O, estando unidos - estos radicales con el grupo CO eventualmente a través de una



cadena hidrocarbonada saturada o insaturada con preferiblemen  
te hasta 4 átomos de carbono, o un radical fenilcarbonilalcohi  
lo, o en que  $R_1$  posee el significado indicado y  $R_2$  significa  
un radical hidrocarbonado alifático, saturado o insaturado, con  
5 preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxicar  
bonilalcoholo o un radical cianalcoholo, en cantidades de 0,5  
a 100 gramos/litro, preferiblemente de 2 a 10 gramos/litro pa  
ra el componente (A) y de 0,01 a 0,5 gramos/litro, preferible  
mente de 0,05 a 0,3 gramos/litros, para el componente (B), con  
10 una solución acuosa que contiene una sal de zinc, sales con  
ductoras y eventualmente agentes formadores de brillo y/o hu  
mectantes conocidos, así como ácido bórico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte  
terizado porque se utiliza un compuesto (B) de la fórmula ge  
neral en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o distintos y representan  
15 radicales, eventualmente unidos a través de una cadena vinileno,  
con el grupo CO, fenilo, naftilo o , en la que X sig  
nifica halógeno y/o un grupo alcoholo y/o un grupo halógenoal  
coholo y/o un grupo hidroxí y/o un grupo alcoxi y/o un grupo  
20 nitrilo, y n significa un número entero desde 1 hasta 3, o los  
radicales, eventualmente unidos a través de una cadena vinile  
no con el grupo CO, piridilo, furilo, piranilo o N , en  
la que Y significa un grupo alcoholo y/o un grupo alcoxi y n  
significa un número entero de 1 a 3, o fenilcarbonilmetilo, o  
25 en la que  $R_1$  posee los significados indicados y  $R_2$  significa  
un radical hidrocarbonado alifático, saturado o insaturado,



con preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilme  
tilo inferior o cianometilo.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN BAÑO DE  
ZINC GALVANICO ACIDO PARA LA DEPOSICION DE REVESTIMIENTOS DE  
5 ZINC BRILLANTES".

Tal como se describe y reivindica en la presente Me  
moria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 7 JUL. 1969

*Juandy*