

378483

378483

|                   |
|-------------------|
| SECCION TECNICA   |
| GRUPO C           |
| CLASE <u>6 23</u> |
| SUBCLASE <u>b</u> |

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 Berg-  
 kamen, Waldstr. 14 (ALEMANIA); por: "PRO-  
 CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN BA-  
 ÑO DE ZINC GALVANICO ACIDO".

.....ooo000ooo.....

El invento concierne a un procedimiento para la  
 preparación de un baño de zinc galvánico ácido que no con-  
 tiene ningún agente formador de complejos orgánico, para la  
 deposición de revestimientos de zinc desde brillantes hasta  
 muy brillantes.

5

En la práctica se han propagado con la mayor am-  
 plitud baños de zinc cianúricos alcalinos, que contienen  
 el zinc en forma de una mezcla de los complejos de hidroxó  
 y de cianuro. Estos baños tienen diferentes desventajas: el  
 contenido de cianuro es un peligro constante para las perso-  
 nas que trabajan junto al baño; los baños experimentan un

10



continuo envejecimiento por descomposición del cianuro y 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 tóxico cianuro por agentes formadores de complejos menos peligrosos, por ejemplo por ácido etilendiaminotetraacético o compuestos similares. Esto, sin embargo, en la desintoxicación de las aguas residuales, no aporta ninguna ventaja esencial, dado que los complejos son la mayor parte de las veces muy estables y el zinc no puede ser precipitado en forma de hidróxido por simple neutralización. Por lo tanto, es necesario en muchos casos el mismo costoso tratamiento de las aguas residuales que en el caso de los baños de zinc cianúricos. Además, se ha

10                   mostrado que estos electrolitos son muy sensibles frente a impurezas con metales extraños, tales como por ejemplo hierro, cobre o níquel. Ya muy pequeñas cantidades de estos metales conducen a un fuerte perjuicio del brillo de las capas depositadas y a defectos en la cromatización subsiguiente.

15                   Carece de problemas el tratamiento de las aguas residuales 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

20                   zinc cuantitativamente en forma de hidróxido. Son conocidos electrolitos de este tipo, que se preparan con sulfato de



zinc o también con cloruro de zinc, fluoborato de zinc y/o sulfamato de zinc, y que normalmente contienen además sales conductoras y eventualmente ácido bórico. Son utilizados éstos, por ejemplo, para el zincado de alambres o de bandas en el procedimiento de paso forzado. El precipitado de zinc se deposita en este caso no en forma brillante, sino en forma deslustrada finamente cristalina. Además, es mala la capacidad de dispersión de estos electrolitos. 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 sabido 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 naftalensulfónicos con formaldehído. Las aminas, que se utilizan en cantidades de 0,2 hasta 20 g/litro y superiores, son sin embargo típicos agentes formadores de complejos, que dan lugar a dificultades en el tratamiento de las aguas residuales. Especialmente, cuando las aguas residuales contienen al mismo tiempo iones cobre o iones níquel procedentes de otros baños galvánicos, ya no pueden ser precipitados los metales pesados 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. Estos son añadidos a los baños de

- 4 - 378483



zinc en cantidades relativamente grandes de 1 hasta 100 g/litro, pero por si solos proporcionan unicamente pequeños efectos de brillo. Por consiguiente, deben ser reunidos con agentes formadores de brillo conocidos, tales como gelatinas y piperonal. Sin embargo, en estos casos se hacen observables también sus desventajas, tales como por ejemplo inestabilidad en el electrolito, fragilidad y mala resistencia de adherencia de los revestimientos de zinc.

Otra combinación de agentes formadores de brillo, que está indicada en la DAS 1.266.097, consta de hidrolizado de proteínas cárnicas y de aldehidos (estos últimos en forma de sus compuestos de adición con bisulfito). Sin embargo, los baños de zinc con estos aditivos tienden fuertemente a la deposición de revestimientos granulados y con relieves.

El margen de brillo es además relativamente estrecho, a saber que con bajas densidades de corriente se depositan los revestimientos de zinc en forma deslustrada.

Finalmente, la solicitud de patente holandesa 67. 06919 describe baños de zinc ácidos que, en calidad de agentes formadores de brillo, contienen un compuesto carbonílico aromático, un compuesto de polioxietileno tensioactivo no ionógeno, cloruro de amonio y/o otro compuesto que forma con sales de zinc, en el margen de pH entre 2,5 y 5,5, sales complejas solubles. Estos electrolitos no pueden ser hechos trabajar con insuflación de aire, dado que con el necesario contenido de compuestos de polioxietileno tensioactivos, de 0,5 hasta 20 g/litro, aparece una muy intensa for-



mación de espuma. Por consiguiente, no se pueden utilizar tan elevadas densidades de corriente ni alcanzar tan elevadas velocidades de deposición como son posibles con insuflación de aire y con el intenso movimiento de electrolito ligado con ésta. Sin embargo, elevadas velocidades de deposición constituyen en la práctica, a causa del mejor aprovechamiento del baño o de la instalación de galvanización, un punto de vista especialmente importante para el empleo de un electrolito. Por insuflación de aire se aumentan además el brillo de los revestimientos de zinc y la igualación de asperezas del material de base; por consiguiente, se alcanza una clara mejora de calidad. Muchos compuestos carbonílicos aromáticos, especialmente aldehidos y ácidos carboxílicos, proporcionan además, en combinación con compuestos de polioxietileno tensio-activos, revestimientos de zinc con relieves oscuros o brillantes solo en un margen de densidades de corriente muy estrecho.

También se ha propuesto ya utilizar baños de zinc que contienen los compuestos, que se especifican más abajo, de la fórmula general  $R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R_2$  y N-polivinilpirrolidona-(2). Los revestimientos depositados a partir de estos baños, tienden, sin embargo, con espesores de capa a partir de aproximadamente 20 milimicras, a causas de su fragilidad, a la formación de microgrietas.

El presente invento se ha establecido como misión evitar las desventajas de los citados baños de zinc y hacer posible la deposición de precipitados desde brillantes hasta muy brillantes y también dúctiles con elevados espesores de

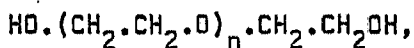


capa; con una buena dispersión de intensidades de brillo. Además, estos electrolitos deben estar exentos de agentes formadores de complejos, con el fin de hacer posible una desintoxicación de las aguas residuales por simple neutralización.

5                    La resolución 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 se obtienen por un procedimiento caracterizado porque a una solución acuosa de una sal de zinc se añaden:

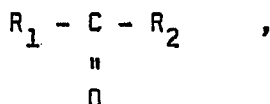
10

A) al menos un compuesto de la fórmula general



en la que n es un número entero de 5 hasta 500, preferiblemente de 20 hasta 200, y

15                    B) uno o varios compuestos de la fórmula general



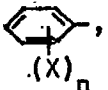

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan un radical arilo, un radical cumarinilo  
20                    o un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros con uno o varios átomos de nitrógeno y/o de azufre y/o de oxígeno, estando unidos los radicales al grupo CO eventualmente a través de una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada con preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, o representan un radical fenilcarbonilalcoholo, o en la  
25



5

que R<sub>1</sub> posee los significados indicados y R<sub>2</sub> significa un radical hidrocarbonado alifático saturado o insaturado preferiblemente con 1 hasta 4 átomos de carbono, un radical alcoxycarbonilalcoholo o un radical cianalcoholo.

10

Se distinguen especialmente aquellos compuestos en los cuales, en la fórmula general, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y significan los radicales fenilo, naftilo, eventualmente unidos con el grupo CO a través de una cadena vinileno, o el radical , en que X significa halógeno y/o un grupo alcoholo y/o un grupo halogenoalcoholo y/o un grupo hidroxilo y/o un grupo alcoxi y/o un grupo nitrilo y n significa un número entero de 1 hasta 3, o significan los radicales cumarilo, piridilo, furilo, tienilo, piranilo, eventualmente unidos con el grupo CO a través de una cadena vinileno, o el radical , en que Y significa un grupo alcoholo y/o alcoxi y n significa un número entero de 1 hasta 3, o fenilcarbonilmetilo, o en los cuales R<sub>1</sub> posee los significados indicados y R<sub>2</sub> significa un radical hidrocarbonado alifático saturado preferiblemente con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxycarbonilmetilo inferior o cianometilo.

15

20

25

Los sustituyentes X'e Y pueden sustituir de modo igual o diferente desde 1 hasta 3 veces el núcleo fenílico o el núcleo piridínico. A modo de ejemplo se pueden citar,



en calidad de sustituyentes: para X, halógenos, tales como  
flúor, cloro o bromo, etc., alcoholes inferiores, tales como  
metilo, etilo, etc., halogenoalcoholes tales como trifluorome-  
tilo, etc., el grupo hidroxilo, alcoxi inferiores, tales como  
5 metoxi, etod, etc., y el grupo CN; para Y, alcoholes inferio-  
res, tales como metilo, etilo, etc., y alcoxi inferiores, ta-  
les como metoxi, etoxi, etc.

En calidad de cadenas hidrocarbonadas alifáticas sa-  
turadas o insaturadas para la unión, eventualmente deseada,  
10 de los radicales arilo o de los radicales heterocíclicos con  
el grupo CO, se pueden citar a modo de ejemplo: metileno, eti-  
lono, propileno, vinileno, etc.

En calidad de radicales alcoxycarbonilalcoholo se  
pueden citar, a modo de ejemplo, los radicales metoxycarbonilme-  
15 tilo, etoxycarbonilmetilo y propoxycarbonilmetilo o los co-  
rrespondientes radicales etílicos, propílicos o vinílicos,  
etc., y en calidad de radicales cianalcoholo se consideran,  
por ejemplo, cianometilo y cianoetilo, etc.

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

Los componentes individuales parecen afectarse  
mutuamente en el baño, dado que la mejora encontrada sobrepasa  
25 sorprendentemente el efecto aditivo de los componentes indivi-  
duales que se podía esperar.

378483



- 9 -

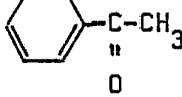
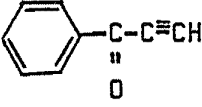
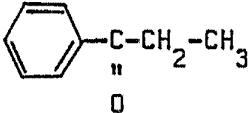
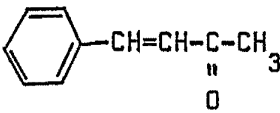
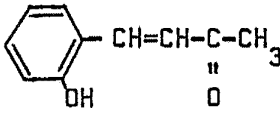
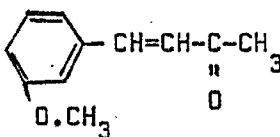
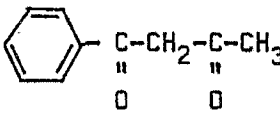
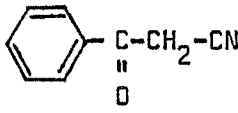
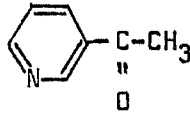
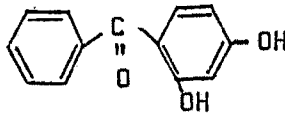
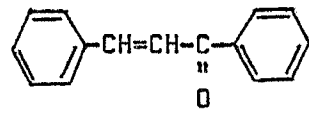
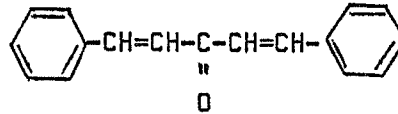
5 Por consiguiente, los componentes individuales desarrollan el efecto deseado solo en el caso de utilización conjunta, en el baño del presente invento. Por si solas, ni las cetonas (compuestos B) ni los polietilenglicoles (Compuestos A) proporcionan resultados satisfactorios.

Los aditivos a utilizar de acuerdo con el invento son de por si conocidos y pueden ser preparados de manera de por si conocida.

378483



Compuestos B

|    |                           |  |
|----|---------------------------|--|
|    | Acetofenona               |    |
|    | Etilnilfenilcetona        |    |
| 5  | Propiofenona              |    |
|    | Benzalacetona             |    |
| 10 | 2-hidroxibenzalacetona    |    |
|    | 3-metoxibenzalacetona     |  |
| 15 | Benzoilacetona            |  |
|    | Benzoilacetonitrilo       |  |
|    | 3-acetilpiridina          |  |
| 20 | 2,4-dihidroxi-benzofenoña |  |
|    | Benzalacetofenona         |  |
| 25 | Dibenzalacetona           |  |

378483



1970

|    |  |  |
|----|--|--|
|    | 2-benzoilpiridina                      |  |
|    | 3-benzoilpiridina                      |  |
| 5  | 4-benzoilpiridina                      |  |
|    | Ester etílico del ácido benzoilacético |  |
| 10 | 1-(2-furil)-1'-buten-3-ona             |  |
|    | Tienilidenacetona                      |  |
| 15 | Di-tienilidenacetona                   |  |
|    | 3-acetilcumarina                       |  |
| 20 | 4-acetilcumarina                       |  |
|    | 6-acetilcumarina                       |  |

25 Las cantidades que son necesarias para una deposición brillante de zinc ascienden, en el caso de los polietil-

378483



1970

glicoles, a aproximadamente 0,1 hasta 50,0 g/litro, preferiblemente a 0,5 hasta 5,0 g/litro, y en el caso de las cetonas, a aproximadamente 0,01 hasta 10,0 g/l, preferiblemente a 0,05 hasta 0,3 g/litro.

5 En calidad de electrolito se utiliza en general una solución de cloruro de zinc y cloruro de amonio con la siguiente concentración:

Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) . . . . . 50 - 200 g/litro

Cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ) . . . . . 50 - 300 g/litro

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

15 sales conductoras, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio o similares. Finalmente, el electrolito puede contener ácido bórico o ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos o sus sales, tales como por ejemplo ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, etc.

20 Como otros aditivos, se pueden utilizar otros agentes formadores de brillo usuales, tales como por ejemplo tios compuestos, compuestos de elevado peso molecular y/o aldehidos aromáticos, así como agentes humectantes no formadores de espuma, especialmente sulfatos de alcohol de cadena corta.

25 Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Valor de pH: . . . . . 3,0 - 6,0, preferiblemente 4,5 - 5,5

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

378483



Densidad de corriente (en el cátodo): 0,1 - 10,0 A/dm<sup>2</sup>

Movimiento del electrolito por insuflación de aire o por movimiento de las barras de cátodo.

5 Cuando se establecen solo pequeñas exigencias en cuanto al brillo y a la velocidad de deposición, se puede trabajar también sin movimiento del electrolito.

10 Los agentes formadores de brillo que se han de utilizar de acuerdo con el invento son extraordinariamente estables 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 escaparate o de soporte como también de artículos en masa, en aparatos de tambor o de campana. En el zincado de artículos de escaparate o de soporte se logra un brillo especialmente brillante exento de vetas, cuando se insufla aire en el baño, dado que con ello es  
15 especialmente intenso el intercambio de electrolito junto a la superficie de los cátodos. Sin embargo, se puede trabajar también con el movimiento usual de los artículos, es decir con el movimiento de barras de cátodo.

20 Otra nueva ventaja consiste en que los 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 hierro. Por consiguiente, no aparece en la práctica ninguna  
25 perturbación cuando se encuentran en el baño sin corriente piezas de acero a galvanizar, por ejemplo cuando caen del bastidor de los artículos.

378483



Los siguientes ejemplos explican el invento.

EJEMPLO 1

|    |  |                       |
|----|--|-----------------------|
|    | Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ )                 | 100,0 g/litro         |
|    | Cloruro de amonio                            | 150,0 g/litro         |
| 5  | Polietilenglicol (peso molecular medio 4000) | 2,0 g/litro           |
|    | 3-acetilpiridina                             | 4,0 g/litro           |
|    | Valor de pH                                  | 5,0                   |
|    | Temperatura                                  | 23°C                  |
|    | Densidad de corriente catódica media         | 6,0 A/dm <sup>2</sup> |
| 10 | Insuflación de aire                          |                       |

EJEMPLO 2

|    |  |                       |
|----|--|-----------------------|
|    | Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ )                 | 125,0 g/litro         |
|    | Cloruro de amonio                            | 200,0 g/litro         |
|    | Polietilénglicol (peso molecular medio 6000) | 4,0 g/litro           |
| 15 | Tienilidénacetona                            | 0,4 g/litro           |
|    | Acido 4-metoxibenzoico (sal. potásica)       | 5,0 g/litro           |
|    | Valor de pH                                  | 5,0                   |
|    | Temperatura                                  | 25°C                  |
|    | Densidad de corriente catódica media         | 4,0 A/dm <sup>2</sup> |
| 20 | Insuflación de aire                          |                       |

EJEMPLO 3

|  |  |               |
|--|--|---------------|
|  | Cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ )                 | 150,0 g/litro |
|  | Cloruro de amonio                            | 175,0 g/litro |
|  | Polietilénglicol (peso molecular medio 4000) | 2,0 g/litro   |

378483



|   |                                      |                       |
|---|--------------------------------------|-----------------------|
|   | 3-acetilcumarina                     | 0,2 g/litro           |
|   | Acido salicílico (sal de potasio)    | 4,0 g/litro           |
|   | Valor de pH                          | 4,8                   |
|   | Temperatura                          | 20°C                  |
| 5 | Densidad de corriente catódica media | 5,0 A/dm <sup>2</sup> |
|   | Insuflación de aire                  |                       |

EJEMPLO 4

|    |   |                       |
|----|---|-----------------------|
|    | Cloruro de zinc (ZnCl <sub>2</sub> )        | 100,0 g/litro         |
|    | Cloruro de amonio                           | 200,0 g/litro         |
| 10 | Acido bórico                                | 20,0 g/litro          |
|    | Polietilenglicol(peso molecular medio 4000) | 2,5 g/litro           |
|    | Benzalacetona                               | 0,2 g/litro           |
|    | Acido benzoico (sal de potasio)             | 4,0 g/litro           |
|    | Etilhexilsulfato de sodio                   | 8,0 g/litro           |
| 15 | Valor de pH                                 | 4,8                   |
|    | Temperatura                                 | 30°C                  |
|    | Densidad de corriente catódica media        | 4,5 A/dm <sup>2</sup> |
|    | Insuflación de aire                         |                       |

EJEMPLO 5

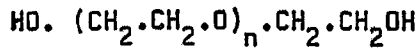
|    |   |               |
|----|---|---------------|
| 20 | Sulfato de zinc (ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O) | 250,0 g/litro |
|    | Cloruro de amonio                                       | 120,0 g/litro |
|    | Polietilenglicol(peso molecular medio 10.000)           | 1,0 g/litro   |
|    | 4-hidroxibenzalacetona                                  | 0,1 g/litro   |
|    | 2-etoxibenzaldehido                                     | 0,1 g/litro   |
| 25 | Acido salicílico (sal de potasio)                       | 2,5 g/litro   |



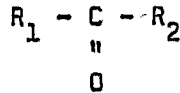




fórmula general



y uno o varios compuestos (B) de la fórmula general



5

según la reivindicación 1, en que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y significan radicales fenilo, naftilo eventualmente unidos con el grupo CO a través de una cadena vinileno o el radical



10

po alcoholo y/o un grupo halogenoalcoholo y/o un grupo hidroxilo y/o un grupo alcoxi y/o un grupo nitrilo y n significa un número entero de 1 hasta 3, o los radicales cumarinilo, piridilo, furilo, tienilo, piranilo, eventualmente unidos con el grupo CO a través de una cadena vinileno, o el radical



15

en que Y significa un grupo alcoholo y/o un grupo alcoxi y n significa un número entero de 1 hasta 3, o fenilcarbonilmetilo, o en la que R<sub>1</sub> posee los significados indicados y R<sub>2</sub> significa un radical hidrocarbonado alifático saturado o insaturado preferiblemente con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi carbonilmetilo inferior o cianometilo.

20

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN BAÑO DE ZINC GALVANICO ACIDO".

Tal como se describe y reivindica en la presente

25

378483

11



Memoria Descriptiva, que consta de diecinueve hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Abril de 1.970

*J. J. J.*

*M*