

PATENTE DE INVENCION

File CGC-28.



413766

413766

A1 413.766 760201 C28B 5/12

Fe 21-4-75

Int. Cl.²: C25D

Memoria Descriptiva

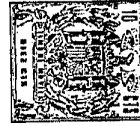
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN DEPOSITO ELECTRO-
DEPOSITADO DE ZINC, DUCTIL Y ADHERENTE, SOBRE UNA PIEZA
DE TRABAJO METALICA.

Solicitante: KENVERT INTERNATIONAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 210 East Main Street, Rockville, Connecticut,
EE.UU. de A.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

En el transcurso de los años, se han utilizado muchos
baños para la electrodeposición de zinc sobre sustratos metáli-
cos, habiéndose utilizado ampliamente los depósitos electrode-
5. positados de zinc para gran cantidad de aplicaciones industria-



les. En la actualidad, el baño más ampliamente usado consiste en uno que utiliza un electrolito de cianuro a pesar del hecho de que los cianuros son considerados como sustancias que presentan un problema ecológico significativo debido a la amenaza de contaminación en el caso de que no se utilice una costosa instalación de tratamiento de residuos. Adicionalmente, los baños de cianuro son tóxicos y tienden a fragilizar ciertos aceros y exhiben una baja eficacia de corriente, presentando al mismo tiempo dificultades para realizar depósitos adecuados sobre fundiciones y aleaciones de hierro maleables.

Los baños de electrodeposición de zinc que utilizan electrolitos de sulfatos, han obtenido una considerable aceptación debido a que los mismos salvan gran parte de las objeciones existentes sobre los baños de cianuros. Sin embargo, dichos baños exhiben a su vez un bajo poder de chapado, una pobre eficacia de corriente para bajas densidades de corriente y una tendencia hacia la corrosión secundaria del ánodo a medida que incrementa el contenido metálico del baño. Otro problema con los baños de sulfatos reside en su tendencia hacia la producción de depósitos mates de zinc.

En la solicitud copendiente de John Gove Poor et al, presentada el 18 de diciembre de 1968, No. de Serie 784.917 y titulada METODO Y COMPOSICION PARA LA ELECTRODEPOSICION DE ZINC, se describe un baño de electrodeposición de zinc que utiliza electrolito de cloruro y que utiliza una nueva combinación de agentes de superficie activa para conseguir electrodeposiciones de zinc ventajosa en una gama de valores pH relativamente amplia. Los baños de esta solicitud han disfrutado de una aceptación comercial sustancial debido a su capacidad para chapar fundiciones y aleaciones de hierro maleables, para operar a



5. bajas tensiones con un poder de chapado satisfactorio y elevada eficacia de corriente y para operar en una amplia gama de densidades de corriente. Los depósitos producidos por estos baños han exhibido un grado satisfactorio de ductilidad, adhesión y brillantez. Dichos baños han resultado ser extremadamente ventajosos desde el punto de vista de reducir al mínimo los problemas de contaminación.
10. Sin embargo, se ha encontrado que los baños antes citados de la solicitud de John Gove Poor et al no funcionan tan eficazmente como sería deseable en la gama ácido debil de un pH de 4 a 6,5, en cuya gama prefieren la mayoría de los fabricantes realizar sus operaciones. En adición, ha ido en continuo incremento la demanda para lograr la superior ductilidad de las deposiciones y la mayor brillantez, así como para conseguir una sensibilidad disminuida hacia la contaminación y hacia la variación de la concentración de agente de superficie activa.
15. Constituye un objeto de la presente invención, proporcionar un baño de electrodeposición de zinc para la producción de depósitos de zinc, altamente adherentes y dúctiles, cuando se opera bajo condiciones ligeramente ácidas.
20. Igualmente, un objeto de la invención consiste en proporcionar dicho baño el cual es operable en una amplia gama de densidades de corriente para una elevada eficacia de corriente y con un consumo relativamente bajo de componentes orgánicos.
25. Otro objeto de la invención, consiste en proporcionar dicho baño de electrodeposición, el cual produce depósitos de brillantez especular y que exhibe una acción de igualación altamente satisfactoria.
- 30.



Otro objeto más de la invención, consiste en proporcionar un baño como el ya mencionado, que es relativamente económico y altamente eficaz para la deposición de zinc sobre fundiciones y aleaciones de hierro maleable, y que exhibe un excelente poder de chapado.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un método para la electrodeposición de zinc, utilizando dichos baños de electrodeposición de zinc, mejorados, para obtener piezas de trabajo con depósitos de zinc altamente adherentes y dúctiles, a un costo relativamente bajo.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto que los objetos anteriores y relacionados pueden obtenerse fácilmente con un baño acuoso para la producción de un depósito electrodepositado de zinc, dúctil y adherente, que comprende, en una base por litro, una sal de zinc soluble que proporciona de 4 a 75 g de zinc como metal, y seleccionada del grupo consistente en cloruro de zinc, sulfato de zinc, fluoborato de zinc, acetato de zinc y mezclas de los anteriores. El electrolito es una sal amónica soluble de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluobórico, ácido acético y mezclas de los mismos, y proporciona de 4 a 90 g de ión amonio. Las sales de zinc y de amonio proporcionan los aniones ácidos designados en una cantidad molar por lo menos igual a la cantidad molar combinada de zinc como metal y de ión amonio y dentro de la gama de 15 a 200 g, y proporcionan por lo menos 15 g aproximadamente de un anión seleccionado del grupo consistente en cloruro, fluoborato y mezclas de éstos. El presente baño incluye 2-45 g de una formulación de agente de superficie activa que comprende agentes de superficie activa seleccionados del grupo consistente en (i) copolímeros en

413766

- 5 -



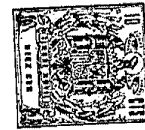
- bloque no iónicos de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular total de 1500-3500 aproximadamente y un contenido en óxido de etileno de 35-45 % en peso del mismo, aproximadamente; (ii) mezclas de compuestos aniónicos
5. de N-(alquilsulfonil)glicina con copolímeros en bloque no iónicos de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular total de 1200 a 13.000 aproximadamente, un peso molecular de óxido de etileno de 500 a 10.000 aproximadamente y un contenido en óxido de etileno del 30 al 85 % en
10. peso del mismo, aproximadamente, siendo el peso molecular total inferior a 5.500 aproximadamente cuando el contenido en óxido de etileno es del 30 al 40 % en peso del mismo; y mezclas de cualquiera de los agentes de superficie activa (i) y (ii) con otros agentes de superficie activa. El pH del baño se ajusta a un valor dentro de la gama de 3 a 6,3.
- 15.

DESCRIPCION DE LAS VERSIONES PREFERIDAS

- Como anteriormente se ha indicado, los baños de la presente invención comprenden esencialmente una sal de zinc soluble, una sal amónica soluble y una formulación de agente de superficie activa, siendo regulado el pH del baño a un
20. valor comprendido entre 3 y 6,3. De acuerdo con los aspectos preferidos, el baño incluye adicionalmente un abrillantador orgánico y la formulación de agente de superficie activa comprendería generalmente una mezcla de agentes de superficie
25. activa específicos.

LAS SALES DE ZINC

- En general, el baño puede ser formulado a partir de varias sales de zinc o a partir de óxido de zinc, formando este último una sal de zinc en combinación con los aniones introducidos de otro modo. Las sales de zinc presentes en el
- 30.



- baño se eligen del grupo consistente en cloruro de zinc, sulfato de zinc, fluoborato de zinc, acetato de zinc y mezclas de los mismos. La cantidad de sales de zinc proporcionará de 4 a 75 g por litro de zinc como metal y preferiblemente de 7,5 a 50 g por litro. Los baños que contienen un contenido metálico pequeño son particularmente útiles para las operaciones de deposición de barriles en donde las pérdidas por arrastre representan un problema económico sustancial. Sin embargo, para la mayor parte de las operaciones de deposición y en particular para las operaciones de deposición de cremalleras, el zinc metálico estará presente en una cantidad de 25 a 45 g por litro aproximadamente.

EL ELECTROLITO

- Con el fin de proporcionar una conductividad satisfactoria (y posiblemente una solubilidad), los baños incluyen un electrolito que comprende una sal amónica soluble de cualquiera de los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fluobórico, acético o mezclas de los mismos. La sal amónica proporcionará generalmente de 4 a 90 g por litro de ión amonio y preferiblemente de 25 a 75 g por litro aproximadamente.

- Podrá apreciarse que la sal amónica comprenderá generalmente la sal de un ácido que proporcione el mismo anión que el de la sal de zinc soluble, si bien pueden utilizarse distintos compuestos en la producción del baño. Adicionalmente, las sales de zinc y amonio pueden ser generadas in situ mediante la incorporación de ácidos apropiados, para proporcionar los aniones deseados.

- El electrolito puede utilizar, como componente principal, cualquiera de las sales ácidas mencionadas. Sin embargo, se ha encontrado que es necesario incluir cloruro amónico

413766

- 7 -



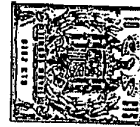
- o fluoborato amónico al objeto de obtener formulaciones comercialmente utilizables. En general, las sales de zinc y amonio deben proporcionar como mínimo 15 g por litro, aproximadamente, de iones cloruro, fluoborato o mezclas de tales iones. En adición, las sales deberán incluir también los aniones ácidos en una cantidad molar por lo menos igual a la cantidad molar combinada de zinc como metal e ión amonio y dentro de la gama de 15 a 200 g por litro. Con preferencia, el anión de las dos sales está presente en una cantidad de 50 a 150 g por litro aproximadamente.

- Las sales preferidas son aquellas en las cuales las sales de zinc y amonio están compuestas por lo menos predominantemente por sales cloruro. En general, el contenido total en ión cloruro será de 0,75 a 1,5 veces las cantidades molares combinadas en los iones zinc y amonio.

LA FORMULACION DEL AGENTE DE SUPERFICIE ACTIVA

- Como anteriormente se ha indicado, la formulación de agente de superficie activa puede ser proporcionada por ciertos copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, por sí solos, o por la combinación de los polímeros en bloque con un compuesto de N-(alquilsulfonil)glicina o por una combinación de cualquiera de estos dos sistemas de superficie activa seleccionados del grupo consistente en condensados de naptaleno y ácido sulfónico, derivados de imidazolina y mezclas de los mismos. En general, el componente total de agente de superficie activa estará presente en una cantidad de 2 a 45 g por litro, con preferencia de 2,5 a 10 g por litro aproximadamente.

1. El copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno



Los copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno utilizados en la presente invención, se describen en general en la Patente USA de Lundsted No. 2.674.619, concedida el 6 de abril de 1.954. Esencialmente, estos compuestos

5. comprenden un copolímero en bloque de óxido de etileno y un polímero en bloque de óxido de propileno, apareciendo generalmente los bloques de óxido de etileno en cualquiera de los extremos del bloque de óxido de propileno. Los detalles completos concernientes al método de preparación y estructura química, pueden derivarse de un estudio de la patente de Lundsted

10. antes mencionada. Se venden formulaciones comerciales de los copolímeros en bloque por BASF Wyandotte Corporation de Wyandotte, Michigan, bajo la marca registrada PLURONIC.

Quando el copolímero en bloque tiene un peso molecular de aproximadamente 1500 a 3500 y una estructura en la

15. cual el contenido en óxido de etileno comprende del 35 al 45 % en peso del mismo, se ha encontrado que el copolímero en bloque proporcionará por sí mismo las propiedades adecuadas de superficie activa en una gama de deposición razonablemente

20. ventajosa. Sin embargo, las propiedades útiles de incluso este copolímero en bloque estrechamente definido pueden ser extendidas mezclándolo con los otros agentes de superficie activa como más detalladamente se describe en esta Memoria.

Otros copolímeros en bloque de óxido de etileno y

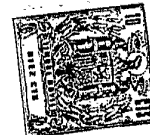
25. óxido de propileno han resultado ser útiles en la producción de los baños de deposición de la presente invención, pero éstos requieren en general la presencia del compuesto de N-(alquilsulfonil)glicina como anteriormente se ha indicado. De este modo, una segunda categoría de formulación de agente de

30. superficie activa, utiliza los copolímeros en bloque no iónicos

413766



- de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular total de 1200 a 13.000 aproximadamente, un contenido en óxido de etileno de 30 a 85 % en peso del mismo aproximadamente y un peso molecular de óxido de etileno de 500 a
5. 10.000 aproximadamente. Cuando el contenido en óxido de etileno es solo del 30 al 40 % en peso del copolímero en bloque, el peso molecular deberá ser entonces inferior a 5.500 aproximadamente para conseguir resultados satisfactorios.
- Los copolímeros en bloque se utilizan generalmente
10. en la gama de 2 a 20 g por litro y con preferencia de 4 a 12 g por litro aproximadamente. Las formulaciones más deseables emplean de 7 a 10 g por litro aproximadamente, y se ha descubierto que la concentración de este componente es en esencia independiente de la concentración de ión metálico.
15. 2. El compuesto aniónico de glicina
- El compuesto aniónico de glicina es la sal sódica o amónica del mismo. En general, la cadena alquilo de 8 a 16 átomos de carbono y los materiales comercialmente disponibles son con frecuencia mezclas en las cuales los grupos alifáticos tienen un promedio de 12 átomos de carbono. Estos compuestos se
20. utilizan en una cantidad de 0,1 a 10 g por litro y con preferencia de 0,3 a 3 g por litro, aproximadamente, debido a que su solubilidad tiende a ser algo inferior. Las composiciones óptimas utilizan de 0,5 a 1 g por litro aproximadamente.
25. Cuando se emplean concentraciones superiores del compuesto de glicina, es imperativo que se incorpore por lo menos una cantidad equivalente del copolímero en bloque en la formulación, al objeto de mantener la solubilidad adecuada.
- Se ha encontrado que este componente particular es
30. extremadamente eficaz a la hora de ampliar la gama de deposi-



ción útil en un campo de bajas densidades de corriente. De este modo, ha resultado ser útil no solo con los copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, más ampliamente definidos, sino también con los copolímeros en bloque relativamente definidos de forma limitada, que son útiles en y por sí mismos. Los compuestos de glicina preferidos son las sales amónicas o sódicas.

5.

3. Los compuestos de naftaleno/ácido sulfónico

10.

Estos compuestos son los condensados de naftaleno y ácido sulfónico bien como el ácido o bien como las sales de metales alcalinos o amónicas. Estos compuestos se condensan normalmente mediante la presencia de formaldehído y su peso molecular puede variar considerablemente. Los compuestos más útiles de acuerdo con la presente invención, son aquellos que tienen un peso molecular de 400 a 1200 aproximadamente, con preferencia de 600 a 900 aproximadamente. Desde el punto de vista de evitar la introducción de cationes innecesarios, han resultado ser preferibles las sales amónicas.

15.

20.

El condensado se utiliza generalmente dentro de la gama de 0,1 a 10 g por litro y preferiblemente de 0,8 a 5 g por litro aproximadamente. Aunque el compuesto es relativamente soluble y operable independientemente de la concentración de ión metálico, las composiciones de baño más deseables utilizan convenientemente de 1 a 2 g por litro aproximadamente.

25.

30.

Este componente particular ha resultado ser especialmente útil para incrementar el espesor del electrodepósito en el campo de bajas densidades de corriente. De este modo, es ventajoso su empleo con cualquiera de los copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno que son útiles en y por sí mismos, o con la combinación de los copolímeros en

413766

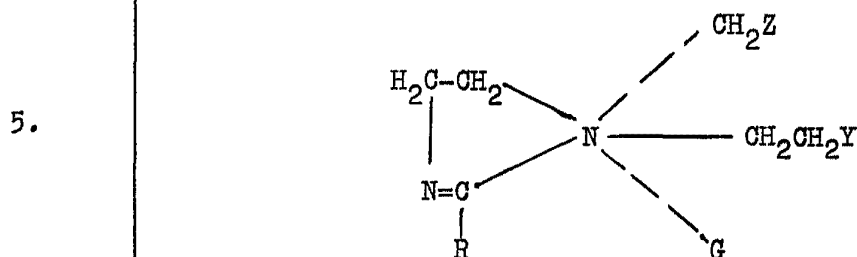
- 11 -



bloque con el compuesto de glicina.

4. Los derivados de imidazolina

Los derivados de imidazolina corresponden a la fórmula:



- en la que R representa un radical alquilo que tiene de 5 a 24 átomos de carbono; G es el ión -OH, un radical de sal de ácido, un radical de sal de sulfato de superficie activa aniónico tal como preferiblemente -OSO₂-OR, o un radical de sal de sulfonato de superficie activa aniónico; y Z es un radical -COOM, -CH₂COOM, ó -CHOH-CH₂SO₃M. El sustituyente designado con M en la fórmula anterior es un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o una base orgánica y el designado con Y es un grupo -OR ó -N(R')₃A. Cada sustituyente R' se elige independientemente del grupo consistente en hidrógeno, metales alcalinos y -(CH₂)_nCOOM; A representa un radical monovalente aniónico y n representa un número entero de 1 a 4. El empleo de la línea de trazos para representar los enlaces que conectan a los sustituyentes G y CH₂Z al átomo de nitrógeno, indica que estos sustituyentes están opcionalmente presentes o ausentes, pero debe entenderse que opcionalmente ambos estarán presentes o ambos estarán ausentes. Los compuestos deseables son proporcionados cuando, según la fórmula anterior, G representa el radical -OSO₂-OR, particularmente aquél en el cual R es un
- 10.
- 15.
- 20.



- grupo alquilo C_{10} a C_{18} , y Z es un radical $-COOM$ en donde M es con preferencia un catión de metal alcalino. Ejemplos de los compuestos correspondientes a la fórmula anterior que son satisfactorios para utilizarse en los baños aquí descritos,
5. son las 2-alkil-1-(ácido etil- β -oxipropanóico) imidazolinas, en donde el grupo alquilo es caprilo, undecilo o una mezcla de cadenas C_7-C_{17} , y la sal disódica del ácido lauroil-cicloimidinio-1-ácido etoxietanóico-2-etanóico. En adición, a veces es deseable el empleo de combinaciones de los derivados
10. de imidazolina.

- Los derivados de imidazolina se añaden normalmente en la gama de 0,1 a 5 g por litro y más convenientemente en la gama de 0,3 a 1 g por litro. Para algunas de las composiciones, la gama preferida caerá dentro de la gama de 0,3 a 3 g por litro aproximadamente. Se ha encontrado que la concentración de
15. la imidazolina es relativamente independiente de la concentración de zinc y amonio, y que el derivado parece mejorar la calidad del depósito en la gama de elevadas densidades de corriente por encima de 5,5 amperios/ dm^2 .

20. 5. Los abrillantadores

- Como anteriormente se ha indicado, las composiciones de la presente invención incluyen deseablemente abrillantadores orgánicos para impartir una acción de igualación óptima de brillantez especular en una amplia gama de deposición. Los
25. abrillantadores que han proporcionado efectos beneficiosos son los seleccionados del grupo consistente en arilcetonas, arilaldehídos, tetrahidro-arilcetonas y -arilaldehídos, así como las haloganadas en el anillo, aldehídos y cetonas heterocíclicas, aldehídos y cetonas carbocíclicas y aldehídos alifáticos
30. con 4 a 7 átomos de carbono.

413766

- 13 -



- Como ejemplos específicos de abrillantadores útiles, los siguientes compuestos han demostrado unos resultados beneficiosos de diversos grados en varias concentraciones: orto-clorobenzaldehído, para-clorobenzaldehído, bencilidenacetona,
5. cumarina, aldehído tiofénico, aldehído cinámico, glutaraldehído, β -ionona, 1,2,3,6-tetrahidrobencaldehído. Los abrillantadores preferidos son orto-clorobenzaldehído, cumarina, aldehído tiofénico y bencilidenacetona. Los abrillantadores pueden emplearse en una cantidad comprendida entre 0,02 y
10. 1,5 g por litro, con preferencia entre 0,05 y 0,5 g por litro.

Condiciones de operación

- Los baños de la presente invención pueden operarse a temperatura ambiente o a una temperatura desde por lo menos 18,3°C hasta 57,2°C aproximadamente. A medida que incrementa
15. la temperatura, existe una tendencia, para la densidad de corriente mínima, para que incremente la deposición satisfactoria, y un incremento simultáneo en la densidad de corriente máxima en la cual puede obtenerse la deposición satisfactoria. Con preferencia, los baños se operan a una temperatura comprendida entre 21,1 y 32,2°C aproximadamente.
- 20.

- Los baños de la presente invención son eficaces en una gama de pH de 3 a 6,3 aproximadamente. El pH se controla convenientemente para que se encuentre dentro de la gama de 4,5 a 6,1 y se ha encontrado que los baños tienden a estabilizarse durante la operación prolongada en la gama de 5,5 a 5,9.
25. El pH de los baños puede ajustarse empleando hidróxido amónico o ácido clorhídrico al objeto de evitar la introducción de posibles iones interferentes. Parece que existe cierta ventaja cuando los baños de la presente invención se operan a un pH
30. superior a 5, puesto que la contaminación de hierro tiende a



precipitarse reduciéndose al mínimo, por lo tanto, la contaminación del baño.

5. Los baños exhiben eficacias de corriente de 96 a 99 % en toda la gama de deposición. El poder cubriente es por lo menos igual a los baños de deposición de cianuros ya utilizados con anterioridad.

10. Los problemas de corrosión en el ánodo se reducen materialmente mediante los baños de la presente invención ya que se utilizan ánodos de zinc puro. En adición, se ha encontrado que incluso pequeñas cantidades de impurezas metálicas de los ánodos, tales como plomo, hierro y cadmio, pueden solubilizarse rápidamente con la interferencia resultante en la operación óptima del baño. Por consiguiente, se utilizan más deseablemente ánodos altamente refinados de elevada pureza.

15. Los ánodos insolubles no son deseables debido a la posibilidad de generar tricloruro de nitrógeno que es altamente explosivo.

20. Los baños de la presente invención proporcionan una conductividad extremadamente alta y pueden operarse a tensiones muy bajas con elevadas eficacias de deposición; en adición, la eficacia de corriente no tenderá a variar con los componentes particulares seleccionados y con su relación. Por ejemplo, una célula Hull operada a 3 amperios, requiere el empleo de solamente 2,5 a 3 voltios aproximadamente con la composición preferida. Los baños exhiben un excelente poder de chapado y de cobertura, en una amplia gama de densidades de corriente, de modo que puede realizarse una deposición eficaz de fundiciones.

30. Las densidades de corriente en las cuales se obtienen depósitos brillantes variarán con la composición particu-

413766

- 15 -



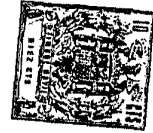
- lar del baño en general, las formulaciones óptimas proporcionarán depósitos brillantes en densidades que van desde 0,11 hasta más de 11,1 amperios/dm² aproximadamente. Incluso con formulaciones que no proporcionen un depósito brillante de reflectividad especular, se obtienen, en una amplia gama, depósitos adherentes, brillantes hasta mates.
- 5.
- En general, es ventajoso utilizar la filtración continua del baño a través de filtros de tela o de tierra de diatomeas, puesto que ésto separará las impurezas que, de otro modo, podrían afectar al funcionamiento u operación del baño. Con el fin de evitar la introducción de impurezas, los elementos del aparato filtrante no deberán ser metálicos.
- 10.
- La agitación por medios mecánicos tiende a mejorar la operación del baño. Los tanques utilizados para contener el baño deberán ser no conductores y no corrosivos; los materiales tales como cloruro de polivinilo, polietileno y polipropileno, proporcionan unos revestimientos deseables para los tanques metálicos.
- 15.
- Podrá apreciarse que la composición del baño puede monitorizarse fácilmente mediante valoración con ácido etilendiamina-tetraacético en el caso de zinc, y nitrato de plata en el caso de ión cloruro.
- 20.
- El ajuste del baño a las concentraciones deseadas y al pH regulado, se efectúa convenientemente mediante adición de cloruro u óxido de zinc, cloruro amónico, hidróxido amónico o ácido clorhídrico, según sea el caso.
- 25.
- A continuación, se proporcionan los siguientes ejemplos específicos ilustrativos de la eficacia de la presente invención, en los cuales todas las partes se expresan en peso a menos que se especifique otra cosa.
- 30.

Ejemplo 1

- Se prepara un baño acuoso que contiene 68 g por litro de cloruro de zinc, 160 g por litro de cloruro amónico, 7,5 g por litro de un copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno que tiene un peso molecular total de 3000 aproximadamente, un contenido en óxido de etileno del 40 % aproximadamente y un peso molecular de óxido de etileno de 1250 aproximadamente. En adición, el baño comprende otros agentes de superficie activa, en especial 0,75 g por litro de la sal sódica de N-(alquilsulfonil)glicina, en donde el grupo alquilo tiene una longitud media de cadena de 12 átomos de carbono, 1,5 g por litro de la sal amónica del condensado de nafaleno y ácido sulfónico (con un peso molecular promedio de 600-800 aproximadamente) y 0,75 g por litro de un derivado de imidazolina (2-capril-1-(ácido etil- β -oxipropanoico)-imidazolina). Como abrillantador, se utilizan 0,05 g por litro de orto-clorobenzaldehído. El pH se ajusta a 5 mediante la adición de hidróxido amónico.

- Se electrodeposita una serie de paneles de células Hull a una densidad de corriente de 0,33 amperios/dm², durante un periodo de 3 minutos, sin agitación, mientras que el baño se mantiene a una temperatura próxima a 35°C. Los paneles resultantes resultan ser brillantes a través de una gama de electrodeposición de 0,11 a 11,1 amperios/dm².

- El pH del baño se ajusta a 5,8 aproximadamente mediante la adición de hidróxido amónico y se somete otra serie de paneles bajo las mismas condiciones. De nuevo, se observa una brillantez especular en una gama de 0,11 a 11,1 amperios/dm².

Ejemplo 2

5. El baño del ejemplo 1 se utiliza en un tanque de electrodeposición comercial para depositar en cremallera partes de aleación de acero que poseen diversas dimensiones y configuraciones geométricas. El baño se mantiene a una temperatura de aproximadamente 35°C y a un pH de 5,8 aproximadamente. La gama de electrodeposición varía entre 2,2 y 5,5 amperios/dm² y las citadas partes son electrodepositadas a un espesor de aproximadamente 0,00635 mm. Tras la extracción del baño y enjuagado, las partes exhiben una brillantez especular sobre toda su superficie. Los depósitos resultaron ser dúctiles y adherentes.

10.

Ejemplo 3

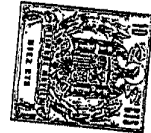
15. Se prepara un baño de composición similar a la del ejemplo 1, excepto que solamente se utiliza el copolímero en bloque como componente de superficie activa y la concentración de abrillantador se incrementa a 0,1 g por litro. El pH del baño se ajusta a 5,6 aproximadamente y se electrodepositan con el mismo una serie de paneles de células Hull. Estos paneles resultaron ser brillantes en toda la gama de 0,55 a 11,1 amperios/dm² y exhibían cierta caligine en la gama de 0,11 a 0,55 amperios/dm².

20.

Ejemplo 4

25. Se prepara un baño de composición similar a la del ejemplo 1, excepto que se utiliza la combinación del copolímero en bloque y compuesto de glicina para proporcionar el componente de superficie activa. El pH se ajusta a 5,4 aproximadamente. De nuevo, se electrodepositan con esta composición paneles de células Hull, encontrándose que los paneles exhibían una brillantez especular en toda la gama de 0,11 a 11,1

30.



amperios/dm².

Ejemplo 5

5. Se prepara una serie de formulaciones, en la forma descrita en el ejemplo 1, pero sustituyendo el orto-clorobenzaldehído por los siguientes abrillantadores orgánicos: benzilidenacetona, cumarina, aldehído tiofénico. Estos compuestos proporcionan una brillantez comparable con las variaciones en la cantidad necesaria para conseguir el nivel deseado de brillantez hasta 0,2 g por litro.

10. Ejemplo 6

15. Se preparan baños similares al del ejemplo 1 pero utilizando otros copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno que tienen pesos moleculares entre 1700 y 11.250 y que poseen contenidos en óxido de etileno entre 30 y 80 %, según se ha definido anteriormente. En algunos casos, fué necesario incrementar la cantidad del copolímero en bloque con el fin de obtener depósitos de calidad comparable, pero las composiciones resultaron por lo demás satisfactorias.

20. De este modo, a partir de la anterior descripción detallada y ejemplos, puede verse que la presente invención proporciona un baño de electrodeposición de zinc que produce depósitos de zinc altamente adherentes y dúctiles cuando el baño se opera bajo condiciones ligeramente ácidas. El baño se puede emplear en una amplia gama de densidades de corriente con alta eficacia de corriente y con un consumo relativamente bajo de componentes orgánicos. Mediante el empleo de abrillantadores, los depósitos exhiben una brillantez especular en una amplia gama de deposición. Adicionalmente, se ha encontrado que los baños exhiben un excelente poder de chapado incluso
25. sobre fundiciones y aleaciones de hierro maleables.
- 30.

413766

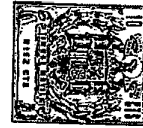
- 19 -



NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 244.870 de 17 de abril de 1972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN DEPOSITO ELECTRODEPOSITADO DE ZINC, DUCTIL Y ADHERENTE, SOBRE UNA PIEZA DE TRABAJO METALICA; caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1.- Procedimiento para la producción de un depósito electrodepositado de zinc dúctil y adherente, sobre una pieza de trabajo metálica, caracterizado porque comprende las etapas de: (A) preparar un baño acuoso mediante mezcla, sobre una base por litro, de: (i) una sal de zinc soluble que proporciona de 4 a 75 g de zinc como metal y seleccionada del grupo consistente en cloruro de zinc, sulfato de zinc, fluoborato de zinc, acetato de zinc y mezclas de los anteriores; (ii) como electrolito, una sal amónica soluble de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluobórico, ácido acético y mezclas de los anteriores, proporcionando dicha sal amónica de 4 a 90 g de ión amonio, proporcionando dichas sales de zinc y amonio los aniones ácidos designados en una cantidad molar por lo menos igual a la cantidad molar combinada de zinc como metal e ión amonio y en una cantidad dentro de la gama de 15 a 200 g, y
10. 20. 25. 30.

ME



- proporcionando dichas sales de zinc y amonio por lo menos unos 15 g de anión seleccionado del grupo consistente en cloruro, fluoborato y mezclas de los mismos; y (iii) 2 a 45 g de una formulación de agente de superficie activa que comprende
5. agentes de superficie activa seleccionados del grupo consistente en: (a) copolímeros en bloque no iónicos de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular total de aproximadamente 1500 a 3500, y un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 35 a 45 % en peso del mismo;
10. (b) mezclas de compuestos aniónicos de N-(alquilsulfonil)glicina con copolímeros en bloque no iónicos de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen un peso molecular total de 1200 a 13.000 aproximadamente, un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 30 a 85 % en peso del mismo, y un
15. peso molecular de óxido de etileno de aproximadamente 500 a 10.000, siendo el peso molecular total inferior a 5.500 aproximadamente cuando el contenido en óxido de etileno es del 30 al 40 % en peso del mismo; y (c) mezclas de cualquiera de los agentes de superficie activa (a) y (b) con otros agentes de
20. superficie activa, teniendo dicho baño un pH de 3 a 6,3; (B) mantener dicho baño a una temperatura de 15,6 a 57,2°C aproximadamente; (C) sumergir una pieza de trabajo que tiene una superficie metálica y un ánodo de zinc en el citado baño; y
25. (D) aplicar un potencial a través del ánodo y pieza de trabajo para depositar zinc sobre dicha superficie metálica, proporcionando dicho potencial una densidad de corriente de 0,11 a 11 amperios/dm².

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho pH se mantiene en 5,5-5,9 aproximadamente.

ME

413766

- 21 -

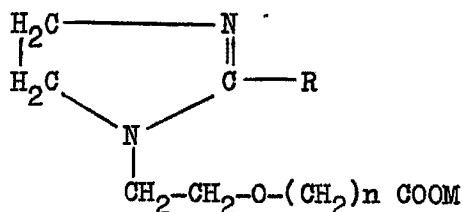


- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha temperatura se mantiene en 21,1 - 32,2°C aproximadamente.
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho potencial proporciona una densidad de corriente catódica de 0,11 a 5,5 amperios por dm^2 , aproximadamente.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como formulación de agente de superficie activa se mezcla el agente (a) en una cantidad de aproximadamente 2 a 20 g, incluyendo dicho baño de 0,02 a 1,5 g de un abrillantador.
15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como formulación de agente de superficie activa se mezcla el agente (b), estando presente dicho copolímero en bloque en una cantidad de 2 a 20 g aproximadamente y dicho compuesto de glicina en una cantidad de 0,1 a 10 g aproximadamente, incluyendo dicho baño de 0,02 a 1,5 g de un abrillantador.
20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque como abrillantador del baño se mezcla uno elegido del grupo consistente en arilcetonas, arilaldehidos, tetrahidro-arilcetonas y -arilaldehidos halogenados en el anillo, aldehidos y cetonas heterocíclicas, aldehidos y cetonas carbocíclicas y aldehidos alifáticos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono.
25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como abrillantador se mezcla o-clorobenzaldehido.
30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como abrillantador se mezcla bencilidenacetona.

ME



terizado porque dicho derivado de imidazolina tiene la fórmula:



5. en la que R es un grupo alquilo con 5 a 17 átomos de carbono, n es un entero de 1 a 4 y M es hidrógeno, NH_4 o un metal alcalino.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho derivado de imidazolina es 2-capril-1-(ácido etil-beta-oxipropanóico)-imidazolina.

10. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como formulación de agente de superficie activa se mezcla el agente (c) e incluye un condensado aniónico de naftaleno y ácido sulfónico como el ácido o sal soluble, en una cantidad de 1 a 10 g aproximadamente.

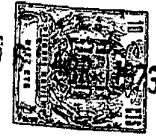
15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho condensado de naftaleno/ácido sulfónico es la sal amónica de un condensado que tiene un peso molecular promedio de 500 a 1.000 aproximadamente.

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sal de zinc se mezcla por lo menos predominantemente cloruro de zinc y como sal de amonio se mezcla por lo menos predominantemente cloruro amónico.

25. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho cloruro de zinc se mezcla en una cantidad que proporciona de 7,5 a 50 g de zinc como metal y dicho cloruro amónico se mezcla en una cantidad que proporciona de 7,5 a 50 g de ión amonio, siendo el contenido total en ión clo

MG

413766



ruro de 0,75 a 1,5 veces, aproximadamente, la cantidad molar combinada de los iones zinc y amonio.

5. 19.- Procedimiento para la producción de un depósito electrodepositado de zinc, dúctil y adherente, sobre una pieza de trabajo metálica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 ABR. 1973

10.

KENVERT INTERNATIONAL CORPORATION.

L. GOMEZ ACEGO Y MOJET
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández