

413776

28



Int. Cl.: C25D

F.E. 26-11-75

NUMERO 413.776

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: OXY METAL FINISHING CORPORATION

RESIDENCIA: 21441 HOOVER ROAD.-WARREN.-MICHIGAN

48089.-ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN METODO PARA DEPOSITAR CING BRILLANTE

DE UN BAÑO ELECTROLITICO DE CINTRATO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 244.938 del 17-4-72
l.a.

413776

36 ABR



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

15

20

25

30

Se han utilizado baños electrolíticos de cincato como medio de electrodepositar cinc sin emplear iones cianuro debido a la dificultad de eliminar estos iones cianuro en el efluente de desecho. Anteriormente, ha sido difícil electrodepositar un depósito de cinc brillante de un baño de cincato dentro de un amplio intervalo de densidades de corriente. Algunos abrillantadores de cinc convencionales producen un depósito brillante pero solamente dentro de estrechos límites de densidad de corriente. Los altos límites de densidad de corriente generalmente dan lugar a un depósito esponjoso o quemado. Se ha encontrado, mediante la combinación de abrillantadores empleados en este caso, que no solamente se obtiene un depósito brillante sino también un depósito dentro de amplios límites de densidad de corriente.

También se ha encontrado que con los abrillantadores convencionales se requieren cantidades relativamente grandes para obtener el brillo mientras que con los componentes de esta invención se necesitan cantidades relativamente menores para obtener un depósito brillante.

Algunos abrillantadores del cinc han sido descritos en las patentes estadounidenses 3.296.105, 3.317.412, 3.393.135 y 3.472.743 y en la patente alemana 1.232.800.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se describe un método para obtener un electrodepósito de cinc brillante dentro de amplios límites de densidad de corriente a partir de un baño electrolítico de cincato, empleando una combinación de aditivos, siendo el primero una polietilenimina y el segundo un compuesto nitrogenado heterocíclico.



413776

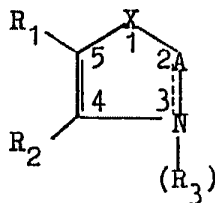
1

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5

Se describe un método para obtener un depósito de cinc brillante a partir de un baño alcalino, preferiblemente un baño de cincato alcalino exento de cianuros, donde el baño contiene polietilenimina y una cantidad abrillantadora de un compuesto heterocíclico nitrogenado de estructura:

10



donde

15

X es -S- o -NR_3 y

A está seleccionado independientemente entre el grupo formado por $\text{-CN(R}_3)_2$, -C=S , $\text{-C-S(R}_3)$, -C=NR_3 y -CH ;

n es 0 o 1; cuando n es 0, el nitrógeno está unido al átomo de carbono en A mediante un doble enlace, con la condición de que cuando n es 0, A es $\text{-CN(R}_3)_2$, -C-S(R)_3 o -CH ;

20

R_1 y R_2 están seleccionados independientemente entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo y pueden estar unidos para formar un anillo carbocíclico aromático de 6 miembros y

25

R_3 es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo.

30

Los baños electrolíticos de cincato son los que contienen generalmente óxido de cinc y una base cáustica, como hidróxido sódico. La cantidad de hidróxido sódico que se puede emplear oscila entre 50 y 250 g/l, preferiblemente alrededor de 100 y 200 g/l, mientras que la cantidad de óxido de cinc oscila entre 5 y 50 g/l, preferiblemente alrededor de 8

413776



1 a 30 g/l.

Los parámetros del proceso son tales que se emplea la temperatura ambiente y la presión atmosférica normal, aunque también pueden utilizarse temperaturas de hasta 55°C e
5 incluso, todavía mejor, entre 15° y unos 45°C. La densidad de corriente en el cátodo oscila entre unos 5 y 25 amperios/pie² (0,538 y 2,691 amp./dm²), mientras que la densidad de corriente anódica oscila entre unos 10 y 35 amperios/pie² (1,076 a 3,767 amp./dm²), donde la deposición de cinc puede producirse
10 con agitación.

También pueden encontrarse en el baño otros agentes, como los descritos en las patentes citadas. Son ejemplos de estos agentes adecuados el anisaldehído, la cola, el alcohol polivinílico y el éster glicerólico del alcohol polivinílico, donde estos alcoholes tienen un peso molecular de 5000
15 a 20.000. Otros polímeros que pueden ser utilizados son la gelatina, la peptona y similares. Además, también puede hacerse uso de agentes quelatantes o agentes que pueden formar complejos con el cinc metálico en el baño, como el ácido nitrilotriacético y las diversas sales de metales alcalinos, como la sal sódica, el ácido etilendiaminotetraacético y sus sales solubles en agua, como la de sodio, y similares.
20

La polietilenimina que puede utilizarse en este caso tiene un peso molecular comprendido aproximadamente entre
25 1000 y 400.000, preferiblemente de 600 a 60.000, siendo el porcentaje de átomos de nitrógeno primario, secundario y terciario alrededor de 25, 50 y 25 % respectivamente.

Un baño de cincato que puede ser empleado en esta invención es el siguiente:
30



413776

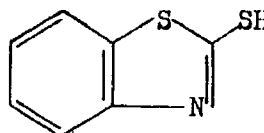
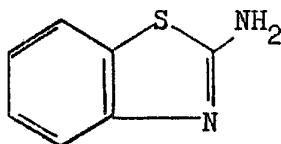
16 ABR 1952

| | <u>Intervalo de g/l</u> | <u>G/l preferidos</u> |
|--|-------------------------|-----------------------|
| 1 | | |
| Oxido de cinc | 5 - 50 | 8 - 30 |
| NaOH | 50 -250 | 100 -200 |
| Polietilenimina | 0,2 -100 | 1 - 5 |
| 5 | | |
| Compuesto heterocíclico ni- trogenado | 0,005 - 5 | 0,02 - 0,08 |
| pH | alcalino | 10 - 14 |

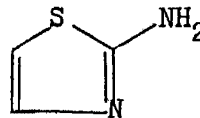
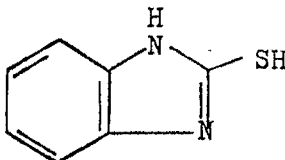
El pH del baño puede ser ajustado agregando NaOH.

Algunos de los compuestos heterocíclicos nitrogena-
dos que pueden ser empleados en esta invención son los si-
guientes:

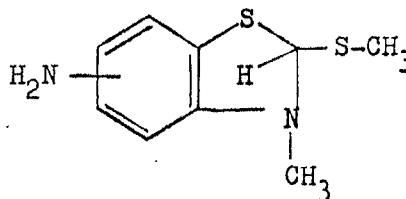
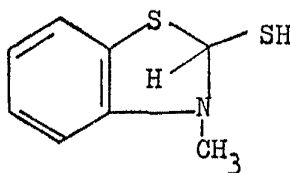
10



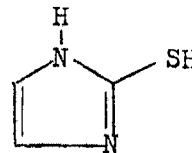
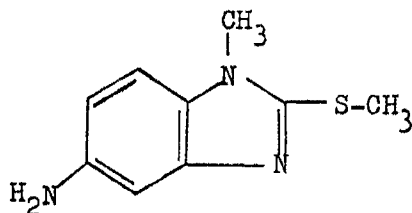
15



20



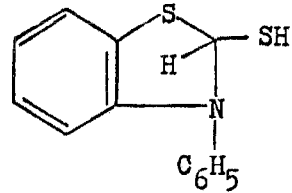
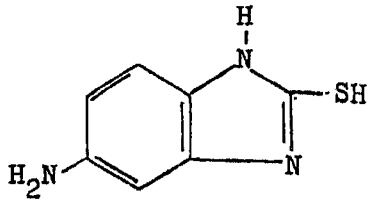
25



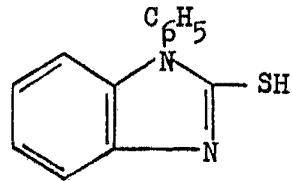
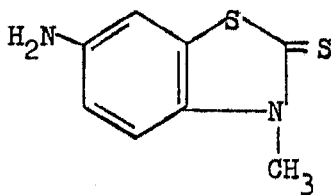
30



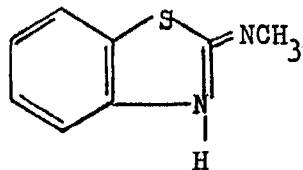
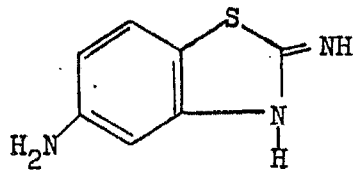
1



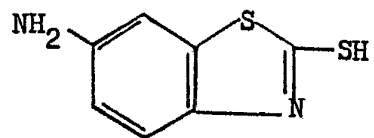
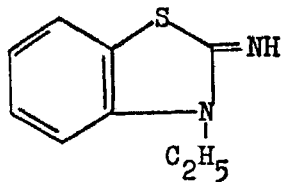
5



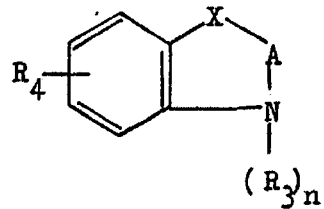
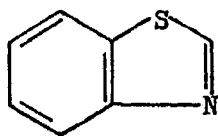
10



15



20



25

donde R_4 es un "grupo solubilizante en agua".

30

Por "grupo solubilizante en agua" se entiende cualquier sustituyente del anillo heterocíclico de 6 miembros que aumente la solubilidad en agua del compuesto. Estos grupos son hidroxí, alcoxi, como metoxi, etoxi y similares, carboxi, amino y similares. Además R_4 puede ser otros grupos que no

413776



1 perjudiquen a la electrodeposición del cinc, como cloro, bro-
mo, ciano (-CN), nitro, etc.

EJEMPLO 1

5 Se formula un baño electrolítico de cincato conte-
niendo los siguientes componentes y se utiliza para electro-
depositar cinc sobre un substrato de acero, a una densidad de
corriente catódica de 10 amperios/pie² (1,076 amp./dm²) y a
una temperatura de 75°F (24°C).

10 Hidróxido sódico, 140 g/l; óxido de cinc, 12 g/l;
polietilenimina (peso molecular 1200), 2 g/l; sal trisódica
de ácido nitrilotriacético, 1 g/l; y 2-aminobenzotiazol,
0,03 g/l.

15 Después de galvanizar unas estructuras en forma de
varilla en un aparato electrolítico típico en forma de tambor,
durante 25 a 30 minutos, se obtiene un depósito de cinc bri-
llante y uniforme, con un espesor de 0,2-0,3 mils (0,0051-
0,0076 mm). El pH inicial del baño es alrededor de 14.

EJEMPLO 2

20 Se prepara también un baño electrolítico de cincato
similar al anterior, pero incluyendo además 0,1 g/l de alco-
hol polivinílico. Se obtiene un depósito brillante de cinc
dentro de amplios límites de densidades de corriente siguien-
do el procedimiento del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
ción de que el baño también contiene 0,1 g/l de anisaldehido,
obteniéndose resultados equivalentes.

EJEMPLO 4

30 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
ción de que el baño contiene también 0,1 g/l de anisaldehido

413776 10



1 y 0,1 g/l de alcohol polivinílico, obteniéndose resultados equivalentes.

EJEMPLO 5

5 Se formula un baño de cincato alcalino exento de cianuro de la siguiente forma:

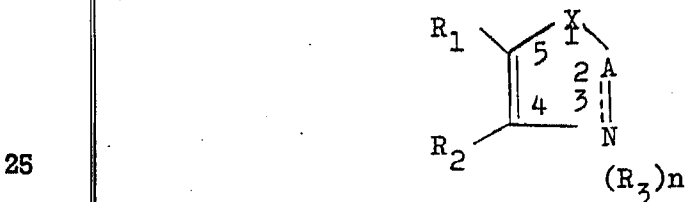
| | <u>G/l</u> |
|--|------------|
| NaOH | 140 |
| ZnO | 15 |
| 2-Mercaptobenzotiazol | 0,03 |
| 10 Polietilenimina (peso molecular 1200) | 3 |

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se obtienen resultados equivalentes.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15 REIVINDICACIONES

1.- Un método para depositar cinc brillante de un baño electrolítico de cintrato que consiste en electrolizar un baño electrolítico alcalino acuoso que comprende óxido de cinc, un hidróxido de metal alcalino, polietilenimina y una cantidad brillantadora del cinc de un compuesto heterocíclico nitrogenado de fórmula:



donde

X es -S- o -NR₃;

A está seleccionado independientemente entre el grupo formado por -CN(R₃)₂, -C=S, -C-S(R₃), -C=NR₃ y -CH;

30 n es 0 o 1; cuando n es 0, el nitrógeno está unido al car-

Handwritten signature

413776 10 A



1 bono de A mediante un doble enlace, con la condición
 de que cuando n es 0, A es $-\overset{|}{\text{C}}\text{N}(\text{R}_3)_2$, $-\overset{|}{\text{C}}-\text{S}(\text{R})_3$ o $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$;
 R₁ y R₂ están seleccionados independientemente entre el
 grupo formado por hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos
 5 de carbono o fenilo y pueden estar unidos para formar
 un anillo carbocíclico aromático de 6 miembros y
 R₃ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o
 fenilo; durante un periodo de tiempo suficiente para
 formar un depósito de cinc brillante sobre una super-
 10 ficie catódica.

2.- Un método según la Reivindicación 1, donde el
 compuesto heterocíclico nitrogenado se encuentra presente
 en una proporción que oscila aproximadamente entre 0,005 y
 10 g/l.

15 3.- El método de la Reivindicación 1, donde X es
 -S-.

4.- El método de la Reivindicación 1, donde X es
 $-\overset{|}{\text{N}}-\text{R}_3$.

5.- El método de la Reivindicación 1, donde A es
 20 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{N}(\text{R}_3)_2$.

6.- El método de la Reivindicación 1, donde A es
 $-\overset{|}{\text{C}}=\text{S}$.

7.- El método de la Reivindicación, 1 donde A es
 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{S}(\text{R}_3)$.

25 8.- El método de la Reivindicación 1, donde A es
 $-\overset{|}{\text{C}}=\text{NR}_3$.

9.- El método de la Reivindicación 1, donde n es
 0.

30 10.- El método de la Reivindicación 1, donde R₃
 es hidrógeno.

Handwritten signature or initials in the bottom left corner.

413776



- 1 11.- El método de la Reivindicación 1, donde R_1
y R_2 son hidrógeno.
- 5 12.- El método de la Reivindicación 1, donde R_1
y R_2 están unidos para formar un anillo carbocíclico aromá-
tico de 6 miembros.
- 13.- El método de la Reivindicación 12, donde el
anillo carbocíclico está sustituido con un grupo amino.
- 10 14.- El método de la Reivindicación 12, donde el
anillo carbocíclico está sustituido con un grupo solubili-
zante en el baño.
- 15 15.- El método de la Reivindicación 1, donde el
compuesto heterocíclico nitrogenado es aminobenzotiazol.
- 16.- El método de la Reivindicación 1, donde el
compuesto heterocíclico nitrogenado es un amino-2-mercapto-
benzotiazol.
- 17.- El método de la Reivindicación 1, donde el
compuesto heterocíclico nitrogenado es un 2-imino-3-alkil-
benzotiazol.
- 20 18.- El método de la Reivindicación 1, donde la
polietilenimina se encuentra presente en una proporción com-
prendida aproximadamente entre 0,1 y 200 g/l.
- 25 19.- Se reivindica por último como objeto que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita UN METODO
PARA DEPOSITAR CINC BRILLANTE DE UN BAÑO ELECTROLITICO DE
CINTRATO.

MG

413776

16 ABR. 1973



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 16 de abril 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

M/G

30