

419035



Int. Cl. ² : <u>C23C</u>

P.- 55.226

M & T Case
No. 973-Spain
U.S. Serial No.
293.659

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en España

por VEINTE años

A nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad norteamericana

establecida en American Lane, Greenwich, Connecticut,
Estados Unidos de América

por: "METODO PARA PRODUCIR DEPOSITOS ELECTROLITICOS DE
CINC" (Clase Internacional C23b)

419035



La presente invención, debida al Sr. Edward Paul Harbulak, se refiere a la deposición electrolítica de cinc brillante, y es especialmente útil para revestir a partir de baños sin cianuro. Más en particular, la invención se
5 refiere a composiciones mejoradas para baño de revestimiento con cinc (cincado), a métodos para usar y preparar tales composiciones para baño, y a superficies mejoradas que tienen sobre ellas depósitos electrolíticos de cinc brillante.

10 La aprobación e imposición de diversas leyes de protección al ambiente, especialmente aquellas destinadas a perfeccionar la calidad del agua, ha hecho deseable reducir significativamente o eliminar la descarga de cianuros, fosfatos y un cierto número de iones metálicos, de
15 los efluentes de instalaciones de galvanoplastia. Como resultado, se han buscado procedimientos no contaminadores para revestir con cinc brillante, como alternativas a los baños clásicos de cianuro de cinc.

Se han propuesto soluciones alcalinas que contienen compuestos complejos de pirofosfatos de cinc y metal alcalino, como sustituto de los baños de cianuro y procedimientos con cianuro para la deposición electrolítica de cinc brillante. Sin embargo, la deposición electrolítica de cinc usando un baño de pirofosfato puede dar
20 una cobertura relativamente mala con baja densidad de co-
25

419035



rriente, formación de "esporas", aspereza, brillo insuficiente, y depósitos relativamente no uniformes. Además, la pasivación de los ánodos puede producir precipitados indeseables que, a su vez, pueden obturar sistemas de filtro y a veces dan como resultado un funcionamiento intermitente exigido por frecuentes cambios de medios de filtro.

El uso de fosfatos también puede producir problemas de eliminación de residuos, ya que los fosfatos no son eliminados fácilmente y pueden favorecer el crecimiento de vida vegetal acuática indeseable si son descargados a corrientes. Estas desventajas de eliminación limitan adicionalmente la aceptación de las composiciones de pirofosfato para baños de revestimiento con cinc, en aplicaciones industriales.

También se han propuesto baños de cincato, sin cianuro, para revestimiento con cinc, como sustitutos de los sistemas que contienen cianuro. Sin embargo, la gama de densidades de corriente para revestimiento brillante es muy limitada en estos baños, lo que hace difícil, si no imposible, el revestimiento de artículos de forma compleja. Dado que la adición de cianuro a estos baños de cincato sin cianuro mejora mucho la gama de densidades de corriente de revestimiento brillante de los depósitos, los revestidores tienden a añadir cianuros

419035



24 08 1973

a sus sistemas de cincato, lo que elimina la característica del baño original de ser sin cianuro.

5 Se han conocido desde hace algún tiempo los baños para revestimiento con cinc (cincado) muy ácidos, y tales baños están exentos de cianuro. Estos sistemas no producen depósitos decorativos brillantes (en el uso actualmente aceptado de la palabra "brillante"), tienen una cobertura extremadamente mala a baja densidad de corriente, y encuentran su aplicación principal en el revestimiento en la línea de fleje de alambre y chapa de acero, usando gamas de densidades de corriente muy altas pero estrechas. Así, no son adecuados para revestir objetos de forma compleja, ni para aplicaciones decorativas normales, o contra la oxidación.

10

Más recientemente, para superar las objeciones del uso de procedimientos de revestimiento con cinc a base de cianuro, se han empleado baños de revestimiento con cinc sin cianuro, neutros, débilmente alcalinos o débilmente ácidos, que contienen grandes cantidades de agentes tampón y formadores de complejo, tanto para estabilizar el pH como para solubilizar los iones cinc a los valores de pH implicados. En general, estos baños de cinc consisten en una solución acuosa que contiene al menos una sal simple de cinc (por ejemplo sulfato de cinc, cloruro de cinc, acetato de cinc), y una sal de amonio (por ejemplo un haluro amónico o sulfato amónico). El baño de cinc pue-

15

20

25



419035

de contener adicionalmente un agente orgánico formador de complejo con el cinc, tal como un ácido hidroxicarboxílico o sales del mismo, ácido etilendiamintetraacético o sales del mismo, y/o materiales similares, para
5 evitar la precipitación de cinc del baño como hidróxido insoluble, a valores mayores del pH, es decir, pH 5,5 y más. Estos baños funcionan típicamente en el intervalo de pH de aproximadamente 4 a 8.

La adición de tensoactivos adecuados solubles
10 en el baño, tales como compuestos de polioxialcoholeno, a los baños de cinc del anterior tipo, puede dar como resultado una mejora del poder de deposición, dureza y lustre de los depósitos de cinc. Una composición de baño representativa puede consistir en:

15	ZnCl ₂	50 g/l
	NH ₄ Cl	125 g/l
	Acido cítrico	60 g/l
	NH ₄ OH para ajustar el pH a algún valor entre, por ejemplo, 4 y 8	
20	Tensoactivo de polioxialcoholeno adecuado, soluble en el baño	6 g/l

Con el fin de mejorar y aumentar el brillo, lustre y poder de deposición de los depósitos de cinc a partir de estos baños, se usan generalmente como
25 brillantadores ciertos compuestos carbonílicos aromáticos orgánicos. Aunque estos brillantadores proporcionan en

419035



5 general depósitos de cinc satisfactorios a partir de
baños de cinc recientemente preparados, los depósitos
tienden a ser mate en regiones de baja densidad de co-
rriente. Además, debido a la naturaleza de los aditi-
vos orgánicos aromáticos usados como abrillantadores,
en electrolisis del baño prolongadas se pueden formar
productos de descomposición aceitosos muy objetables.
Estos materiales aceitosos no son solubles en el baño,
y flotan en la superficie, donde se adhieren a las pie-
zas a medida que son metidas en y sacadas del baño, cau-
sando problemas de picadura durante el ciclo de reves-
timiento, con manchas y resultados no uniformes en el
subsiguiente tratamiento posterior con cromato de los
depósitos de cinc. La eliminación de estos productos de
descomposición aceitosos es difícil y molesta y, como
resultado, los procedimientos de galvanoplastia con cinc
de este tipo solo han hallado una aceptación limitada
en la industria del revestimiento.

20 Aunque los baños de revestimiento con cinc
débilmente ácidos, neutros y/o débilmente básicos del
tipo antes descrito tienen el potencial de producir de-
pósitos de cinc brillante adecuados, la inclusión en su
composición de agentes orgánicos de formación de comple-
jos, tales como ácidos hidroxí carboxílicos, y/o sales
25 de los mismos, ácido etilendiamintetraacético y/o sales

419033



del mismo, así como otros agentes de formación de complejos, hace extremadamente difícil y caro eliminar iones cinc metal de los efluentes residuales de estos baños de galvanoplastia. Como resultado, en el estado actual de la técnica de galvanoplastia con cinc brillante a partir de baños de cinc sin cianuro, se evita el uso de agentes orgánicos de formación de complejos.

La exclusión de los agentes orgánicos de formación de complejos metálicos de los baños de galvanoplastia con cinc brillante ha hecho posible eliminar eficaz y fácilmente los iones cinc metal de los efluentes residuales de instalaciones de revestimiento, cumpliendo con las leyes contra la contaminación. Sin embargo, con la eliminación de los agentes orgánicos de formación de complejos es deseable hacer funcionar el baño de cinc en el intervalo de pH débilmente ácido, y es más difícil producir depósitos de cinc brillante satisfactorios en amplia gama de densidades de corriente a partir de estos baños exentos de complejo, usando los aditivos del baño anteriormente eficaces. Además, los depósitos a partir de estos baños están en general severamente estriados y/o cubiertos de "esporas" en las áreas de densidad de corriente media y alta. La mejor forma de describir las "esporas" es unas protuberancias muy pequeñas, individuales, de aspecto congelado, posiblemente un tipo sin

419035



igual de depósito "quemado", acompañadas a menudo por picadura por gas, y completamente inaceptables en depósitos de cinc brillante.

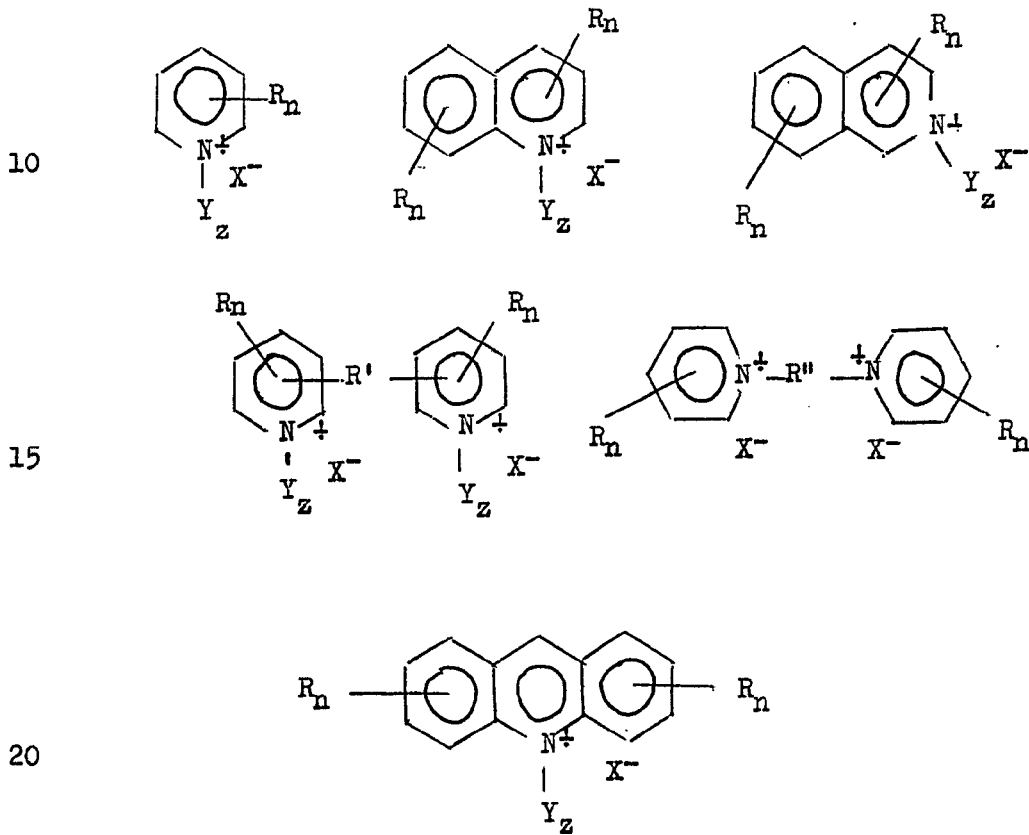
5 Un objeto de la invención es proporcionar nuevos procedimientos y composiciones para la deposición electrolítica de revestimiento de cinc brillante, en amplia gama de densidades de corriente, especialmente a partir de baños de revestimiento con cinc débilmente ácidos, neutros o débilmente alcalinos, que pueden contener
10 o no adicionalmente agentes orgánicos de formación de complejos; estando dichos depósitos exentos de "esporas" y/o estrías objetables. Otros objetos de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica de revestimiento con cinc brillante, por inspección de la siguiente
15 descripción detallada.

La presente invención se refiere a un método para producir depósitos electrolíticos de cinc brillante en amplia gama de densidades de corriente, exentos de "esporas" y/o estrías, que comprende hacer pasar corriente
20 desde un ánodo a un cátodo metálico, durante un periodo de tiempo suficiente para depositar un depósito electrolítico de cinc brillante sobre dicho cátodo; pasando la corriente a través de una composición de baño acuosa que contiene al menos un compuesto de cinc que proporcione
25 iones cinc para la galvanoplastia de cinc, un tensoactivo

419000



adecuado soluble en el baño, como soporte o vehículo, y al menos un compuesto elegido de la clase de compuestos consistente en heterociclos con nitrógeno aromáticos no carbonílicos. Las siguientes fórmulas generalizadas describen compuestos típicos que caen dentro del ámbito de la invención:



donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alqueno, alcoxi, alcoholamino, ácido alcohol sulfónico y/o sales del mismo, ácido sulfónico y/o sales del mismo,

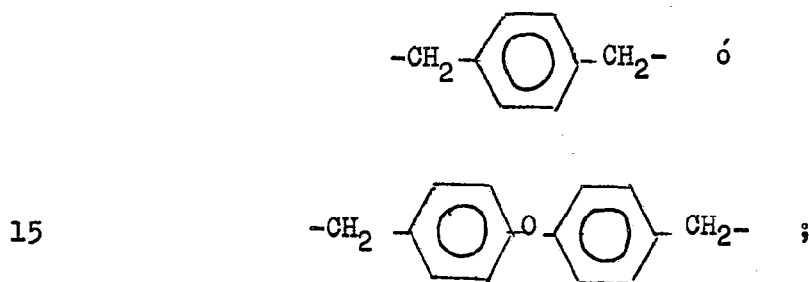
412035



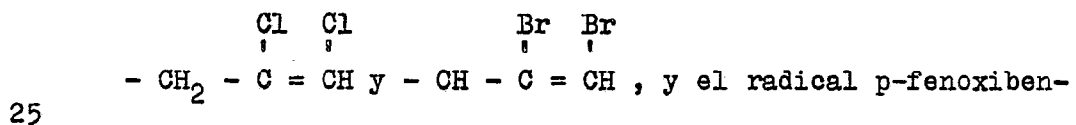
halógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo
o fenilalcohilo



(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
R' es un alcoholeno divalente, alquenileno divalente,
amina secundaria, o un enlace directo entre dos anillos
10 heterocíclicos; R'' es un radical bifuncional tal como:



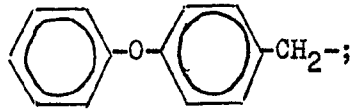
z es 0 o 1; Y es hidrógeno, alilo, propargilo, bencilo,
un grupo alcoxilo, ácido alcohol sulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$
20 (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcohilsul-
fónico, quinaldinilo, radicales alquenilo halogenado ta-
les como



19035



cilo:



5

y X^- proporciona neutralidad de cargas iónicas cuando sea necesario, y representa un radical aniónico o el resto aniónico de Y (tal como, por ejemplo, $-(CH_2)_3-SO_3^-$),
10 o el resto aniónico de R (tal como, por ejemplo, $-SO_3^-$), salvo en que cuando Y representa el N-óxido o z es cero, no se requiere X^- ; y donde se entiende que todas las valencias insatisfechas de los átomos de carbono están unidas a átomos de hidrógeno, y donde cada vértice de
15 las fórmulas representa un átomo de carbono.

Los siguientes compuestos son ejemplos de compuestos típicos heterocíclicos de nitrógeno aromáticos no carbonílicos que se pueden emplear según la invención, y que ilustran las fórmulas estructurales generalizadas
20 antes dadas.

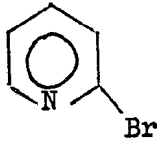
25

10.10.73

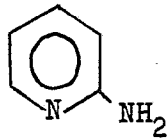
119035



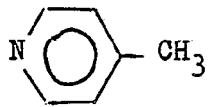
Piridina



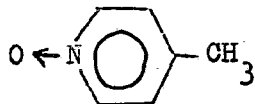
2-bromopiridina



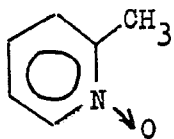
2-aminopiridina



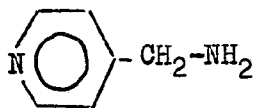
4-metilpiridina



N-óxido de 4-metilpiridina

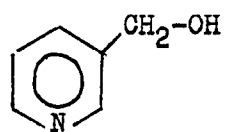


N-óxido de 2-picolina

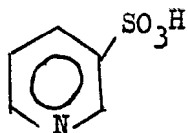


4-picolilamina

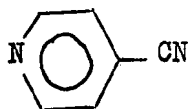
10055



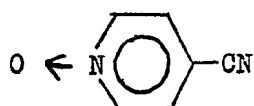
3-piridilcarbinol



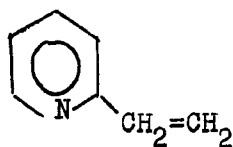
ácido 3-piridilsulfónico



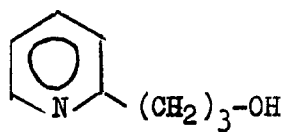
4-cianopiridina



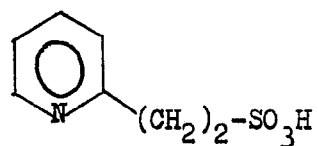
N-óxido de 4-cianopiridina



2-vinilpiridina

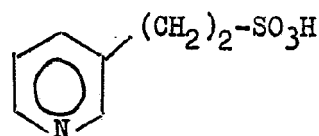


2-propanolpiridina

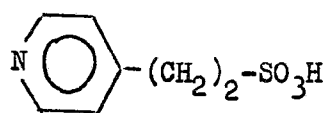


ácido 2-piridil-2-etilsulfónico

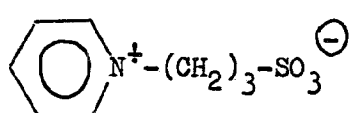
0035



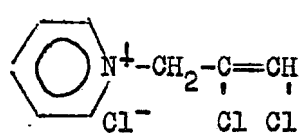
3-piridil-2-etilsulfónico



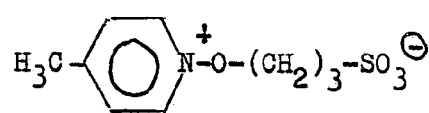
ácido 4-piridil-2-etilsulfónico



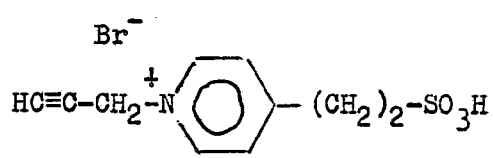
ácido piridil-N-propanosulfónico, betaína



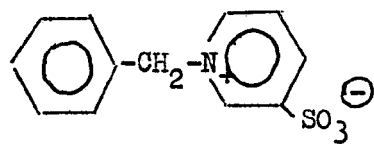
cloruro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-piridinio



ácido 4-metilpiridil-N-oxi-propanosulfónico betaína

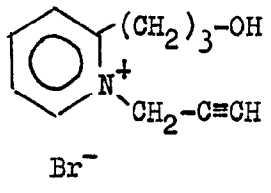


bromuro de N-propargil-4-(ácido 2-etilsulfónico)-piridinio

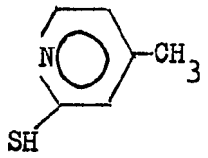


ácido N-bencil-3-piridilsulfónico, betaína.

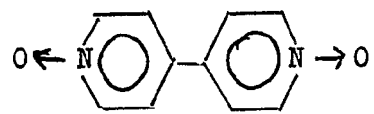
49035



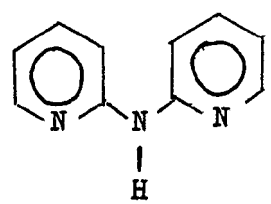
bromuro de N-propargil-2-propanolpiridinio



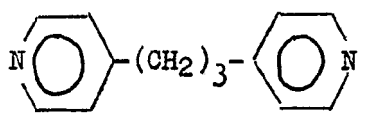
2-mercapto-4-metilpiridina



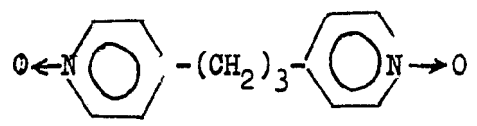
N,N'-dióxido de 4,4'-dipiridilo



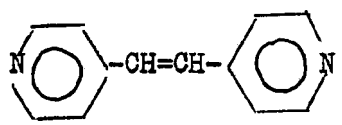
2,2'-dipiridilamina



1,3-di-(4,4'-piridil)-propano

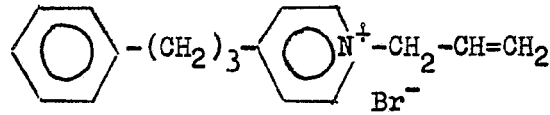


N,N'-dióxido de 1,3-di-(4-piridil)-propano

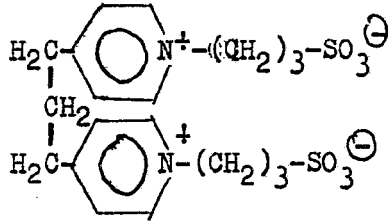


1,2-di-(4,4'-piridil)-etano

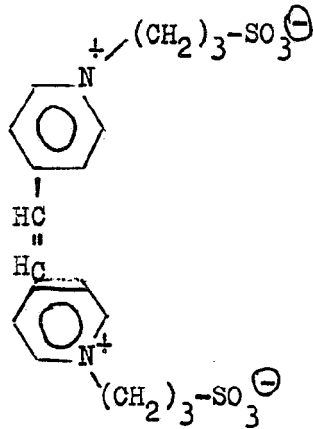
4 19035



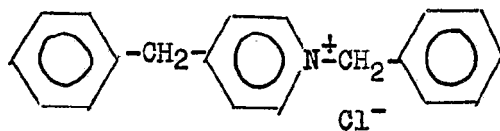
bromuro de N-alil-4-fenilpro-
pilpiridinio



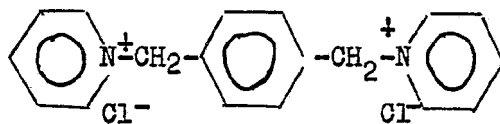
1,3-di-(ácido 4,4'-piridil-
N,N'-dipropanosulfónico,
betaína)-propano



1,2-di-(ácido 4,4'-piridil-
N,N'-dipropanosulfónico,
betaína)-eteno

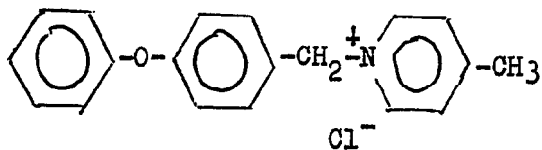


cloruro de 4-bencil-N-bencil-
piridinio

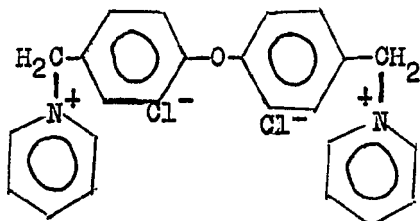


cloruro de p-xilen- α, α' -di-
(N,N'-dipiridinio)

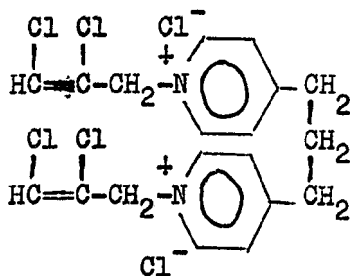
419035



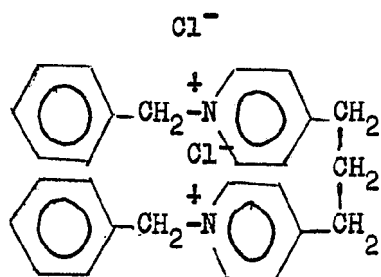
cloruro de 4-metil-N-(4-oxifenilbencil)-piridinio



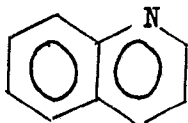
4,4'-dibenciléter-α,α'-di-(cloruro de N,N'-piridinio)



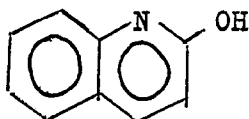
1,3-di-(cloruro de N,N'-2,3-dicloro-2-propenil-4,4'-piridinio)-propano



1,3-di-(cloruro de N,N'-bencil-4,4'-piridinio)-propano

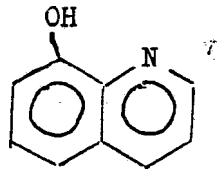


quinoleína

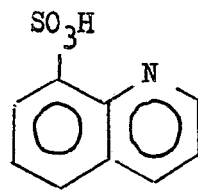


2-quinolinol

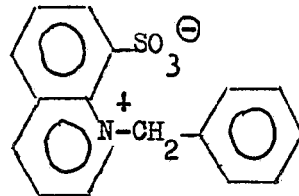
419035



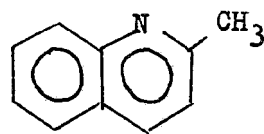
8-quinolinol



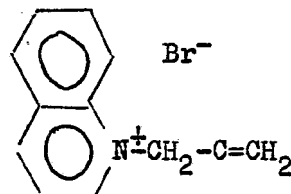
ácido 8-quinolinsulfónico



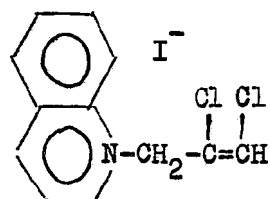
ácido N-bencil-8-quinolinsulfónico, betaina



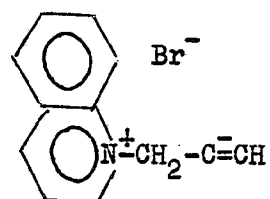
quinaldina



bromuro de N-alilquinolinio



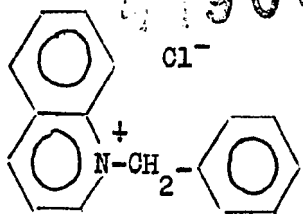
yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-quinolinio



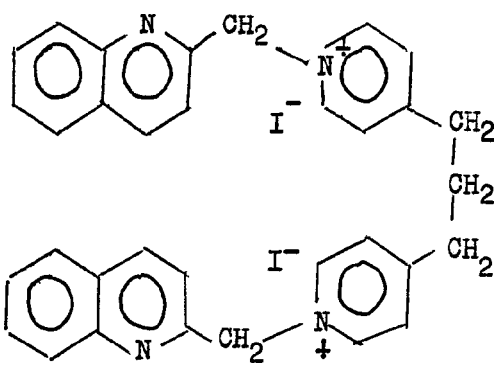
bromuro de N-propargilquinolinio



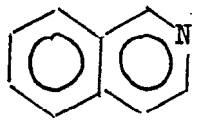
49035



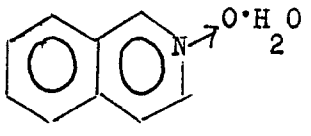
cloruro de N-bencilquinolinio



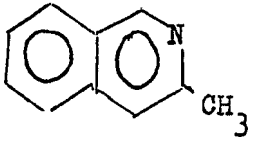
1,3-di-(4,4'-piridil)-propano-N,N'-di-(yoduro de quinaldínilo)



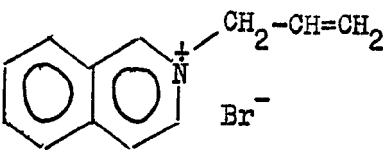
isoquinoleína



N-óxido de isoquinoleína monohidratado

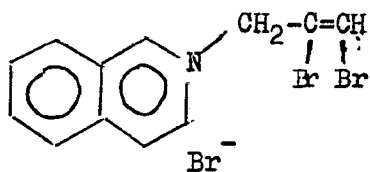


3-metilisoquinoleína

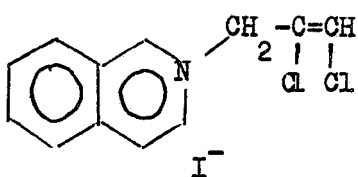


bromuro de N-alilisoquinolinio

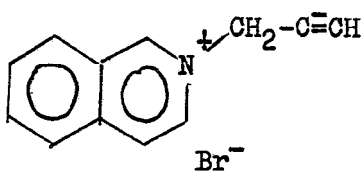
035



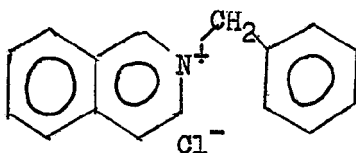
bromuro de N-(2,3-dibromo-2-propenil)-isoquinolinio



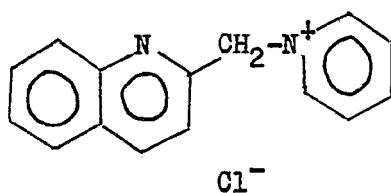
yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio



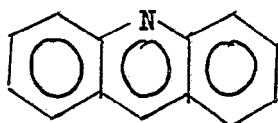
bromuro de N-propargilisoquinolinio



cloruro de N-bencilisoquinolinio



cloruro de N-(quinaldinil)-piridinio



acridina

19035



Algunos compuestos que han dado resultados particularmente extraordinarios en el cumplimiento de los objetivos de la invención son:

- 4-cianopiridina
- 5 N-óxido de 4-cianopiridina
- ácido 3-piridilsulfónico
- 2-mercapto-4-metilpiridina
- 1,3-di-(4,4'-piridil)-propano
- 1,3-di-(4,4'-piridil-N,N'-óxido)-propano
- 10 p-xilen- α , β '-di-(cloruro de N,N'-piridinio)
- cloruro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-piridinio
- bromuro de N-propargil-2-(n-propan-3-ol)-piridinio
- quinoleína
- bromuro de N-alilquinolinio
- 15 yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-quinolinio
- isoquinoleína
- N-óxido de isoquinoleína
- bromuro de N-alilisoquinolinio
- cloruro de N-bencilisoquinolinio
- 20 yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)isoquinolinio
- acridina

Se puede usar un solo compuesto o mezclas de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno de la invención, en combinación con otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica del revestimiento con cinc

25

4 19035



brillante, para superar las estrías y/o "esporas" de los depósitos y en general aumentar el brillo y reforzar el aspecto y lustre globales del depósito de cinc.

5 La cantidad de compuesto de nitrógeno heterocíclico o mezclas de ellos empleada en las composiciones de la invención es una cantidad suficiente para proporcionar una galvanoplastia de cinc brillante mejorada, cuando se compara con una composición de baño que sea
10 idéntica en todos los aspectos salvo en que dicha composición de baño no contenga compuestos de nitrógeno heterocíclicos de la presente invención. Los depósitos de galvanoplastia de cinc brillante mejoradas de la presente invención se caracterizan en general por mostrar
15 mejora en al menos una de las propiedades, tal como estar exentos de carácter mate o zonas sin deposición en áreas de menor densidad de corriente, ductilidad mejorada, uniformidad de depósito lustroso en toda la gama de densidades de corriente de revestimiento, y estar exentos de "esporas" y/o estrías. En general, se pueden usar
20 cantidades de compuestos heterocíclicos de nitrógeno de aproximadamente 0,001 g/l - 4,0 g/l (preferiblemente de aproximadamente 0,005 - 0,25 g/l).

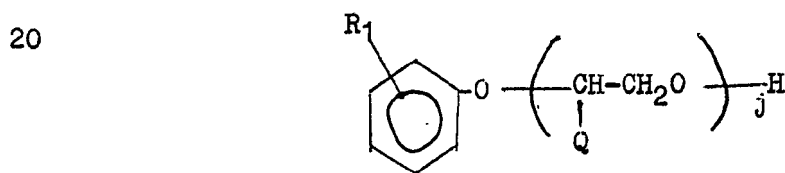
25 Cuando los compuestos heterocíclicos de nitrógeno aromáticos no carbonílicos de la invención se emplean en baños para galvanoplastia de cinc débilmente

479035



ácidos, neutros o débilmente básicos, se usan preferi-
 blemente en combinación con compuestos vehículo y/o
 soporte conocidos por los expertos en la técnica del
 revestimiento con cinc. Estos compuestos vehículos y/o
 5 soporte son típicamente poliéteres, poliéteres susti-
 tuídos y/o tensoactivos heterocíclicos de nitrógeno no
 aromáticos sustituidos, solubles en el baño.

Entre los tensoactivos solubles en el baño
 que se pueden emplear en cantidades de aproximadamente
 10 1,0-25 g/l (preferiblemente de aproximadamente 2-10 g/l),
 en combinación con los compuestos heterocíclicos de ni-
 trógeno en cantidades de aproximadamente 0,001 g/l -
 4,0 g/l (preferiblemente de aproximadamente 0,005 -
 0,25 g/l), se pueden incluir éteres aromáticos de po-
 15 liéteres alifáticos. Preferiblemente, el poliéter es un
 alcohol-fenol polialcoxilado. Entre los alcohol-fenoles
 polialcoxilados se incluyen los alcohol fenoles polieto-
 xilados que tienen la fórmula:



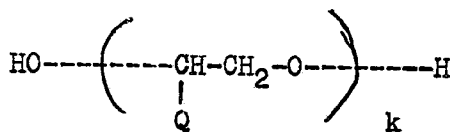
donde R₁ representa un grupo alcohol de 8 a 16 átomos
 25 de carbono (preferiblemente 8 o 9 átomos de carbono),

419035



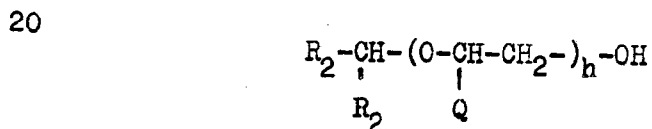
y j es un entero de 5 a 50 (preferiblemente de aproximadamente 10 a 30), y Q es hidrógeno o metilo.

Otros poliéteres que se pueden emplear en cantidades de aproximadamente 1,0 - 25 g/l (preferiblemente de aproximadamente 2-10 g/l) en combinación con los compuestos heterocíclicos de nitrógeno en cantidades de aproximadamente 0,001 - 4,0 g/l (preferiblemente de aproximadamente 0,005 - 0,25 g/l), pueden incluir los poliéteres alifáticos caracterizados por la siguiente fórmula general:



donde Q representa hidrógeno o metilo y k es un entero de aproximadamente 7 a 100 (preferiblemente de aproximadamente 12 a 50).

Otros poliéteres que se pueden emplear incluyen los alcohol-poliéteres de fórmula general:



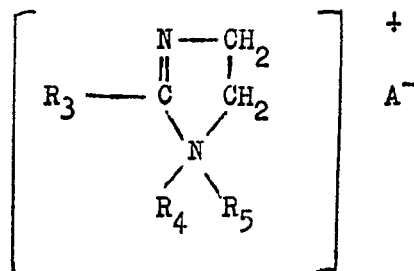
donde Q representa hidrógeno o metilo y R₂ es un grupo alcoholo de aproximadamente 5 a 25 átomos de carbono, h es un entero de aproximadamente 10 a 50 (preferiblemente



de aproximadamente 12 a 25).

Otros tensoactivos solubles en el baño que se pueden emplear incluyen los compuestos de imidazolinio cuaternario con la siguiente fórmula estructural genera-

5 lizada:



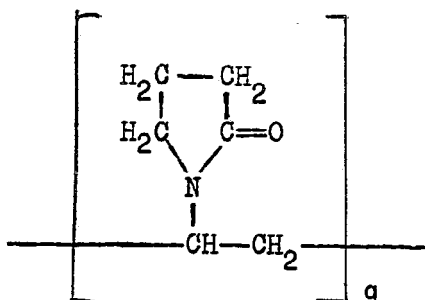
10

donde R_3 es un radical ácido graso saturado o insaturado, R_4 es un radical carboxilato de alcoholo o carboxilato de metal alcalino, R_5 es un alcohol-alcohol, alcoholato de alcoholo o ácido alcohol-carboxílico etoxilado o sal
15 alcalina del mismo, y A^- es un ión hidroxilo o un anión alcohol-sulfato o sulfamato de cadena larga.

Otros tensoactivos que se pueden emplear en cantidades de aproximadamente 1,0 - 25 g/l (preferiblemente de aproximadamente 2 a 10 g/l), en combinación con los
20 compuestos heterocíclicos de nitrógeno en cantidades de aproximadamente 0,001 a 4,0 g/l (preferiblemente de aproximadamente 0,005 - 0,25 g/l), incluyen los polímeros de polivinilpirrolidona caracterizados por la siguiente fórmula general:

25

419035



5

donde q es un entero de aproximadamente 50 a 5000 (preferiblemente de aproximadamente 90 a 3500).

Los compuestos heterocíclicos de nitrógeno y los compuestos de poliéter usados en combinación en los nuevos baños de galvanoplastia de cinc brillante de la invención pueden contener sustituyentes inertes. Por sustituyente inerte, tal como se usa aquí el término, se quiere decir cualquier grupo compatible con el baño que no destruya, reduzca, interfiera con o estorbe a la formación de los depósitos electrolíticos de cinc brillante aquí descritos. Ejemplos típicos de sustituyentes inertes incluyen los halógenos (cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro); grupos hidroxilo, grupos alcoxi (tales como metoxi, etoxi, propoxi, etc), grupos alcohilo, sulfato, etc.

Según un aspecto particular de la invención, se puede emplear en combinación con otros aditivos una mezcla de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno y compuestos vehículo y/o soporte (preferiblemente un poliéter). Ejemplos de tales mezclas de acción conjunta incluyen una combinación 50:1 (partes en peso) de los productos de reac-

419035



ción de nonilfenol con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno y un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno. Otras proporciones en peso adecuadas entre compuestos vehículo y/o soporte (poliéster) y compuestos heterocíclicos que contengan nitrógeno incluyen proporciones en peso de aproximadamente 100:1 a 1/2:1, respectivamente. También se pueden usar mezclas de compuestos heterocíclicos de nitrógeno, y siempre que se empleen mezclas de compuestos heterocíclicos de nitrógeno las proporciones en peso aquí mencionadas se refieren al peso total de todos los compuestos heterocíclicos de nitrógeno combinados.

Los metales de base sobre los que se pueden aplicar los depósitos de cinc brillante de la invención pueden incluir metales férricos tales como acero y fundición de hierro; cobre, incluyendo sus aleaciones, tales como latón, bronce, etc; metales de colada en matriz, que pueden llevar un revestimiento de otro metal tal como cobre; revestimientos delgados, por ejemplo de plata, níquel o cobre, sobre un artículo no conductor (tal como un plástico rígido o flexible), el cual revestimiento puede estar aplicado por técnicas de reducción química, tal como revestimiento no electrolítico, etc.

Según otro aspecto de la invención, las condiciones de funcionamiento preferidas, tales como pH, tem-

419035



peratura y densidad de corriente, pueden variar dependiendo de la composición concreta del baño y de la naturaleza del artículo que recibe la capa de depósito electrolítico de cinc brillante. En general se pueden obtener buenos depósitos electrolíticos de cinc brillante dentro de una gama específica de condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, en baños de cinc débilmente ácidos, neutros o débilmente básicos, cuando el pH está dentro del intervalo deseado (es decir, aproximadamente 1,0 - 10,0, de preferencia aproximadamente 4,0 - 8,0), el depósito electrolítico de cinc puede alcanzar su máximo brillo, y también se puede optimizar la eficacia de la corriente.

Los procedimientos de galvanoplastia de cinc brillante usando las composiciones de la invención pueden ser efectuados a temperaturas de aproximadamente 10°C - 60°C (preferiblemente 15°C - 35°C), ya sea con o sin agitación. Usando densidades de corriente medias de 0,5 ÷ 5,0 amperios por decímetro cuadrado (amp/dm²), se pueden obtener depósitos electrolíticos de cinc brillante que tienen espesores medios de 0,25 - 25 micras, usando tiempos de revestimiento que pueden ser de 0,5 - 120 minutos por término medio.

Si es necesario se puede proporcionar agitación de la composición del baño de revestimiento, ya sea por

419035



movimiento mecánico del artículo que esté siendo revestido
o por agitación de la solución durante la deposición elec-
trolítica. Tal agitación puede permitir el uso de grandes
densidades de corriente de revestimiento sobre el artículo
5 que esté siendo revestido.

Durante la operación de revestimiento es deseable
mantener los contaminantes metálicos a niveles de concen-
tración muy bajos, para asegurar un depósito electrolítico
de cinc brillante. Tal contaminación por iones metálicos
10 (tales como cadmio, cobre, hierro y plomo) puede ser redu-
cida o eliminada por métodos de purificación usuales. Otros
tipos de contaminantes (tales como contaminantes orgáni-
cos) pueden ser también eliminados o reducidos por circula-
ción de la solución de galvanoplastia de cinc a través
15 de medios de filtro adecuados, tales como carbono activado
o ciertos tipos de medios de intercambio de iones o de ab-
sorción.

Algunos de los compuestos heterocíclicos de ni-
trógeno de la invención pueden tener solo una solubilidad
20 limitada en soluciones acuosas. Para introducir la canti-
dad requerida de estos materiales en el baño de revesti-
miento, lo más ventajoso es disolver primero los compuestos
heterocíclicos de nitrógeno apropiados en un disolvente
adecuado soluble en el baño. Tales disolventes incluyen
25 el metanol, etanol, isopropanol, éter monoetílico del etilen-

419035



glicol (es decir, cellosolve), acetona, etc. Una concentración de aproximadamente 25 a 50 g/l de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno en un disolvente adecuado proporciona una solución primaria satisfactoria para adición al baño de revestimiento. De esta manera los compuestos heterocíclicos de nitrógeno de la invención pueden ser añadidos fácilmente a la solución de revestimiento, al tiempo que se obtiene una dispersión rápida y miscibilidad óptima.

Los siguientes ejemplos se someten con el fin de ilustración solamente, de manera que los expertos en la técnica de revestimiento con cinc puedan entender mejor el funcionamiento de la invención. Estos ejemplos no han de ser considerados como limitativos de la invención en forma alguna.

EJEMPLO I

Se prepararon cuatro litros de una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, que contenía los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

ZnCl ₂	40 g/l
NH ₄ Cl	125 g/l
Acido cítrico monohidratado	75 g/l
NH ₄ OH hasta dar un pH de	4,8
Producto de reacción de no-	

410035



nilfenol y 15 moles de óxido de
 etileno 4 g/l
 Acido 3-piridilsulfónico 0,3 g/l

Usando suave agitación de la varilla catódica,
 5 se revistieron unas piezas en el baño anterior con una
 densidad de corriente media de aproximadamente 2,5 amp/cm².
 Se obtuvieron excelentes depósitos uniformemente brillantes
 que aceptaron fácilmente un revestimiento subsiguiente de
 conversión de cromato claro.

10 EJEMPLO II

Se preparó una composición acuosa para baño de
 galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes
 ingredientes en las cantidades indicadas:

15 ZnCl₂ 32 g/l
 NH₄Cl 200 g/l
 pH⁴ 5
 Producto de reacción de una mez-
 cla de alcoholes secundarios li-
 neales que presentan 11 a 16
 átomos de carbono, con 12 moles
 de óxido de etileno 4 g/l
 2-mercapto-4-metilpiridina 0,04 g/l
 Yoduro de N-(2,3-dicloro-2-pro-
 penil)-isoquinolinio 0,025 g/l

20

Esta composición de baño fue usada en una cuba
 Hull de 267 ml, a temperatura ambiente, usando una corrien-
 te de cuba de 1 amperio, un tiempo de revestimiento de 5
 minutos, agitación suave proporcionada por un pequeño agi-
 25 tador magnético, cátodos de latón pulido, y un ánodo de

479055



chapa de cinc. El depósito de cinc resultante fue brillante en toda la gama de densidades de corriente del panel (0-6,0 amp/dm²), y estaba exento de "esporas" y/o estrías a alta densidad de corriente.

5 EJEMPLO III

Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

10	ZnCl ₂	40 g/l
	NH ₄ Cl	125 g/l
	Acido cítrico monohidratado	75
	NH ₄ OH hasta dar un pH de	4,5
	Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l
	Acido 3-piridil-2-etilsulfónico	0,4 g/l
	Acido 4-piridil-2-etilsulfónico	0,4 g/l

15 Usando una cuba Hull de 267 ml y el método de funcionamiento dado en el Ejemplo II, el depósito de cinc resultante era brillante en las áreas de alta densidad de corriente, muy brillante en las áreas de densidad de corriente media, y era brillante en las áreas de baja densidad de corriente.

20 EJEMPLO IV

Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

25	ZnCl ₂	32 g/l
	NH ₄ Cl	200 g/l
	pH ⁴	4,8

479035



Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno 4 g/l
Acridina 0,05 g/l
N-óxido de 4-cianopiridina 0,4 g/l

5 Usando una cuba Hull de 267 ml y el método de funcionamiento dado en el Ejemplo II, el depósito de cinc resultante era brillante en toda la gama de densidades de corriente del panel de ensayo, y también estaba exento de "esporas" y/o estrías.

EJEMPLO V

10 Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

15 ZnCl₂ 40 g/l
NH₄Cl 125 g/l
Acido cítrico monohidratado 75 g/l
NH₄OH suficiente para dar un pH de 4,5
Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno 4 g/l
1,2-di-(4,4'-piridil)-etano 0,04 g/l
Yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio 0,01 g/l

20 Usando una cuba Hull de 267 ml y las condiciones de funcionamiento dadas en el Ejemplo II, el depósito de cinc resultante era uniformemente brillante, exento de "esporas" y en general excelente en toda la gama de densidades de corriente del panel de ensayo.

EJEMPLO VI

25 Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes

419035



tes ingredientes en las cantidades indicadas:

	ZnCl ₂	40 g/l
	NH ₄ Cl	125 g/l
	Acido cítrico monohidratado	75 g/l
	NH ₄ OH suficiente para dar un pH de	7,5
5	Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	8 g/l
	Cloruro de N-bencilisoquinolinio	0,0025 g/l

Usando una cuba Hull de 267 ml y las condiciones de funcionamiento dadas en el Ejemplo II, el depósito de cinc resultante era brillante y exento de "esporas" en toda la gama de densidades de corriente del panel de ensayo.

EJEMPLO VII

Se prepararon cuatro litros de composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, que contenía los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

	ZnCl ₂	40 g/l
	NH ₄ Cl	125 g/l
	Acido cítrico monohidratado	75 g/l
	NH ₄ OH para ajustar el pH a	4,5
20	Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l
	N,N'-dióxido de 1,3-(4,4'-dipiridil)-propano	0,4 g/l
	Yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio	0,01 g/l

Se revistió gran número de piezas a partir de este baño, a densidades de corriente medias comprendidas hasta 6,0 amp/dm². Los depósitos resultantes fueron consistentemente brillantes y exentos de cualquier nebuloso-

419035



sidad, "esporas" o estrías. Los depósitos tenían tal grado de brillo tal como quedaron revestidos que incluso un subsiguiente revestimiento de conversión de cromato brillante no aumentó significativamente el brillo más, aunque el revestimiento de conversión sí retrasa el eventual manchado y mateado debido a la corrosión normal.

EJEMPLO VIII

Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

	ZnCl ₂	32 g/l
	NH ₄ Cl	200 g/l
	pH tal como quedó preparada	4,5
	Compuesto de imidazolinio cuaternario vendido como "Miranol C2M-SF" por la Miranol Chemical Company, Inc.	20 g/l
15	Yoduro de N-(2,2-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio	0,025 g/l

Usando una cuba Hull de 267 ml y las condiciones de funcionamiento dadas en el Ejemplo II, el depósito de cinc resultante era uniformemente brillante en toda la gama de densidades de corriente del panel de ensayo, y estaba exento de "esporas" y/o estrías.

EJEMPLO IX

Se prepararon cuatro litros de composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, que contenía los siguientes ingredientes en las canti-

419035



dades indicadas:

	ZnCl ₂	32 g/l
	NH ₄ Cl	200 g/l
	pH 4	4,8
	Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l
5	Polivinilpirrolidona (peso molecular medio 40.000)	2 g/l
	Yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio	0,02 g/l

Usando un pequeño barril de plexiglás, horizontal hexagonal, de 12,5 cm de longitud por 10 cm de diámetro, para revestimientos, que giraba a aproximadamente 5 rpm, se revistió gran número de cargas del barril de clavos de acero (aproximadamente un área superficial de 1000 cm² por carga), en la anterior composición de baño, a corriente de cuba de 10 a 20 amperios durante 30 minutos. Los depósitos de cinc resultantes fueron brillantes y lustrosos tal como quedaron revestidos, estando exentos de cualquier nebulosidad, "esporas" y/o estrías. Los depósitos fueron subsiguientemente aclarados y se les dió un revestimiento de conversión de cromato claro, para perfeccionar su resistencia a la corrosión, como es normal en la industria de revestimiento con cinc.

EJEMPLO X

Se prepararon cuatro litros de composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

419035



	ZnCl ₂	32 g/l
	NH ₄ Cl	200 g/l
	pH	4,8
	Polivinilpirrolidona (peso molecular medio (40.000)	2 g/l
	Producto de reacción de nonil fenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l
5	Bromuro de N-alilisoquinolinio	0,025 g/l

Se revistió en parrilla en este baño gran número de piezas, usando agitación de varilla catódica de aproximadamente 7 metros/min, y una densidad de corriente media de aproximadamente 2,0 a 3,0 amp/dm². El tiempo de revestimiento varió entre aproximadamente 30 minutos y 2 horas. Con este sistema se obtuvieron consistentemente excelentes depósitos de cinc lustroso, uniformemente brillante, exentos de nebulosidad, "esporas" o estrías.

15 EJEMPLO XI

Se prepararon cuatro litros de una composición acuosa para galvanoplastia de cinc brillante, que contenía los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

20	ZnCl ₂	32 g/l
	NH ₄ Cl	200 g/l
	pH	4,8
	Producto de reacción de una mezcla de alcoholes secundarios lineales que presentan 11 a 16 átomos de carbono, con 12 moles de óxido de etileno	4 g/l
	Polivinilpirrolidona	2 g/l
25	Cloruro de N-bencilisoquinolinio	0,01 g/l

419035



5 Se revistió en este baño un cierto número de piezas, y los depósitos resultantes eran brillantes, lustrosos y exentos de nebulosidad, "esporas" o estrías. Las densidades de corriente medias fueron aproximadamente 2,0 a 3,0 amp/dm².

EJEMPLO XII

10 Se prepararon cuatro litros de composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, que contenía los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

	ZnCl ₂	40 g/l
	NH ₄ Cl	125 g/l
	Acido cítrico monohidratado	75 g/l
	NH ₄ OH suficiente para dar un pH de	4,5
	Producto de reacción de 1 mol de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l
15	4-picolilamina	0,2 g/l
	Yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio	0,01 g/l

20 Se revistió un cierto número de piezas en el anterior baño, a densidades de corriente medias comprendidas entre aproximadamente 1,2 y 3,6 amp/dm². Tras revestir, las piezas fueron enjuagadas con agua y se les dió un revestimiento de conversión de cromato claro, como es práctica normal en la industria de revestimiento con cinc. Los depósitos de cinc resultantes fueron uniformemente brillantes y lustrosos.

25

10.10.73

470035



EJEMPLO XIII

Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

5	Zn(SO ₃ NH ₂) ₂	28 g/l
	NH ₄ SO ₃ NH ₂	185 g/l
	NH ₄ OH suficiente para dar un pH de	4,5
	Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l
	Polivinilpirrolidona (peso molecular medio 40.000)	2 g/l
10	Yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio	0,025 g/l

Usando una cuba Hull de 267 ml y las condiciones de funcionamiento dadas en el Ejemplo II, el depósito de cinc resultante fue uniformemente brillante en todo el panel de ensayo, y estaba exento de "esporas" y/o estrías.

EJEMPLO XIV

Se preparó una composición acuosa para baño de galvanoplastia de cinc brillante, usando los siguientes ingredientes en las cantidades relacionadas:

20	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100 g/l
	NH ₄ Cl	100 g/l
	Acido cítrico monohidratado	100 g/l
	NH ₄ OH suficiente para dar un pH de	8,0
25	Producto de reacción de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno	4 g/l

419035



N-óxido de isoquinoleína monohidra-
tado

0,025 g/l

5 Usando una cuba Hull de 267 ml y las condicio-
nes de funcionamiento dadas en el Ejemplo II, el depósi-
to de cinc resultante era lustroso y brillante, así co-
mo exento de estrías o "esporas" en toda la gama de den-
sidades de corriente del panel de ensayo.

10 Aunque la invención ha sido ilustrada por refe-
rencia a realizaciones específicas, modificaciones de
la misma que están claramente dentro del ámbito de la
invención serán evidentes para los expertos en la técni-
ca.

15 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 26 de
Septiembre de 1.972, bajo el Número 293.659, se acoge a
los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se

10.10.73

- 40 -

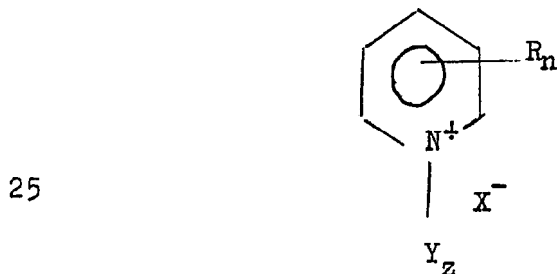
470035



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Método para producir depósitos electrolíticos de cinc brillante, exentos de "esporas" y/c estrías, en amplia gama de densidad de corriente, que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo hasta un cátodo metálico a través de una composición de baño acuoso que contiene al menos un compuesto de cinc que
10 proporcione iones cinc para galvanoplastia con cinc, (a) al menos un tensoactivo soluble en el baño, y elegido del grupo que consta de poliéteres, poliéteres sustituidos y tensoactivos heterocíclicos de nitrógeno, no aromáticos, sustituidos, solubles en el baño; y (b)
15 al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno, no carbonílico, aromático; durante un periodo de tiempo suficiente para depositar sobre dicho cátodo un depósito electrolítico de cinc brillante.

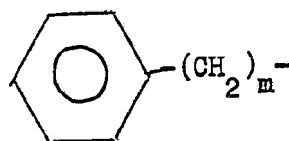
20 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno tiene la fórmula:



419035



donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo,
alquenilo, alcoxi, alcoholamino, ácido alcohol-sulfónico
o sales del mismo, ácido sulfónico o sales del mismo,
halógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo
5 o fenilalcoholo



10

(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a
3; z es 0 o 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo,
un grupo alcoxi, ácido alcohol-sulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$
(donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcohol-sul-
15 fónico, quinaldínilo, p-fenoxibencilo o un radical alque-
nilo halogenado, y X^- representa un radical aniónico o
el resto aniónico de Y ó R, con tal de que cuando Y sea
N-óxido X^- esté ausente.

3ª.- Método según la reivindicación 2ª, donde
20 al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitró-
geno es el cloruro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-piridi-
nio.

4ª.- Método según la reivindicación 2ª, donde
25 al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitró-
geno es el bromuro de N-propargil-2-(2-propan-3-ol)-pi-

10.10.73

- 42 -

419035



ridinio.

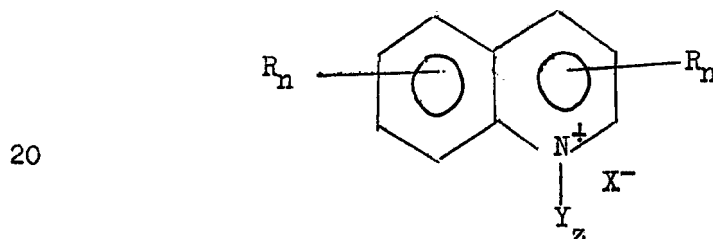
5^a.- Método según la reivindicación 2^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es la 2-mercapto-4-metilpiridina.

5 6^a.- Método según la reivindicación 2^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el N-óxido de 4-cianopiridina.

10 7^a.- Método según la reivindicación 2^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es la 4-cianopiridina.

8^a.- Método según la reivindicación 2^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el ácido 3-piridilsulfónico.

15 9^a.- Método según la reivindicación 1^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno tiene la fórmula:



25 donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alqueno, alcoxi, alcoholamina, ácido alcohol-sulfónico o sales del mismo, ácido sulfónico o sales del mismo,

10.10.73

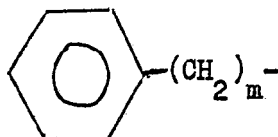
- 43 -

479035



halógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo
o fenilalcohilo

5



(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
z es 0 ó 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un
10 grupo alcoxi, ácido alcohil-sulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde
p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcohil-sulfónico,
quinaldinilo, p-fenoxibencilo, o un radical alqueniilo
halogenado, y X^- representa un radical aniónico o el res-
to aniónico de Y o R, con tal de que cuando Y sea N-óxido
15 X^- esté ausente.

10ª.- Método según la reivindicación 9ª, donde
al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitróge-
no es la quinolina.

20 11ª.- Método según la reivindicación 9ª, donde
al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitróge-
no es el bromuro de N-alilquinolinio.

12ª.- Método según la reivindicación 9ª, donde
al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitróge-
no es el yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-quinolinio.

25 13ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde

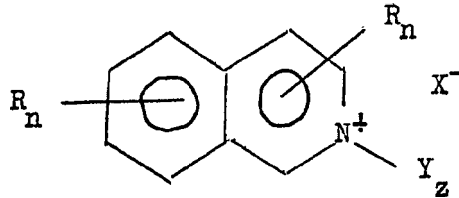


419055



al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno tiene la fórmula:

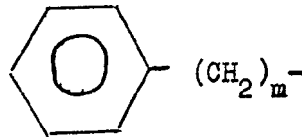
5



10

donde cada R es independientemente hidrógeno, alcchilo, alqueniilo, alcoxi, alcoholamino, ácido alcohol-sulfónico o sales del mismo, ácido sulfónico o sales del mismo, halógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo o fenilalcoholo

15



20

(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3; z es 0 ó 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un grupo alcoxi, ácido alcohol-sulfónico $-(CH_2)_pSO_3^-$ (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcohol-sulfónico, quinaldinilo, p-fenoxibencilo, o un radical alqueniilo halogenado, y X^- representa un radical aniónico o el resto aniónico de Y o R, con tal de que cuando Y sea N-óxido

25



035



X⁻ esté ausente.

14^a.- Método según la reivindicación 13^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es la isoquinoleína.

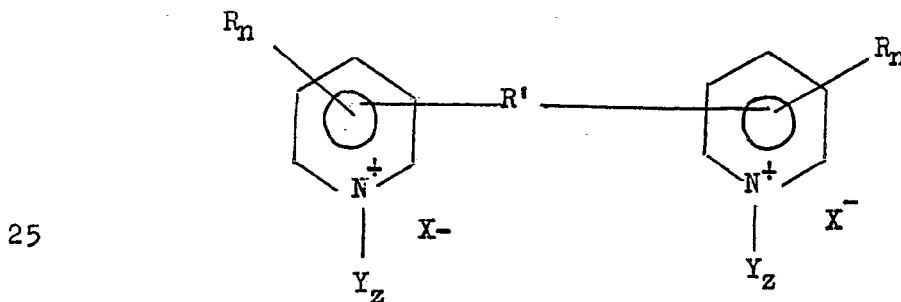
5 15^a.- Método según la reivindicación 13^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el N-óxido de isoquinoleína.

16^a.- Método según la reivindicación 13^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el bromuro de N-alilisoquinolinio.

17^a.- Método según la reivindicación 13^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio.

15 18^a.- Método según la reivindicación 13^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el cloruro de N-bencilisoquinolinio.

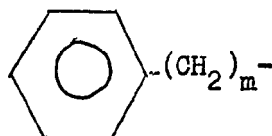
19^a.- Método según la reivindicación 1^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno tiene la fórmula:



419035



donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo,
 alquenido, alcoxi, alcoholamino, ácido alcohol-sulfónico
 o sales del mismo, ácido sulfónico o sales del mismo, ha-
 lógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo o
 5 fenilalcoholo.



10

(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
 R' es un alcoholeno divalente, alquenido divalente, ami-
 na secundaria, o un enlace directo entre dos anillos he-
 terocíclicos; z es 0 ó 1; Y es oxígeno, alilo, propargi-
 15 lo, bencilo, un grupo alcoxi, ácido alcohol-sulfónico
 $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido
 oxialcohol-sulfónico, quinaldínilo, p-fenoxibencilo o un
 radical alquenido halogenado, y X⁻ representa un radical
 aniónico o el resto aniónico de Y o R, con tal de que cuan-
 20 do Y sea N-óxido X⁻ esté ausente.

20ª.- Método según la reivindicación 19ª, donde
 al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitróge-
 no es el 1,3-di-(4,4'-piridil-N,N'-óxido)-n-propano.

21ª.- Método según la reivindicación 19ª, donde
 25 al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno

10.10.73

- 47 -

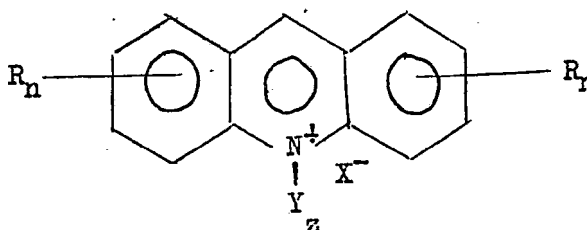
719035



es el 1,3-di-(4,4'-piridil)-propano.

22ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno tiene la fórmula:

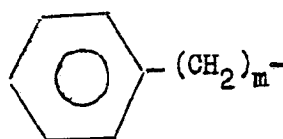
5



10

donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alquenilo, alcoxi, alcoholamino, ácido alcohol-sulfónico o sales del mismo, ácido sulfónico o sales del mismo, halógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo o fenilalcoholo

15



20

(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3; z es 0 ó 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un grupo alcoxi, ácido alcohol-sulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcohol-sul-

25

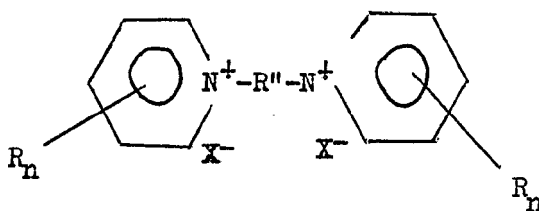




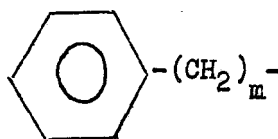
fónico, quinaldinilo, p-fenoxibencilo o un radical alqueno halogenado, y X^- representa un radical aniónico o el resto aniónico de Y o R, con tal de que cuando Y sea N-óxido X^- esté ausente.

5 23ª.- Método según la reivindicación 22ª, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es la acridina.

10 24ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno tiene la fórmula:



20 donde cada R es independientemente hidrógeno, alcohol, alqueno, alcoxi, alcoholamino, ácido alcohol-sulfónico o sales del mismo, ácido sulfónico o sales del mismo, halógeno, amina, hidroxilo, mercapto, nitrilo, bencilo o fenilalcohol

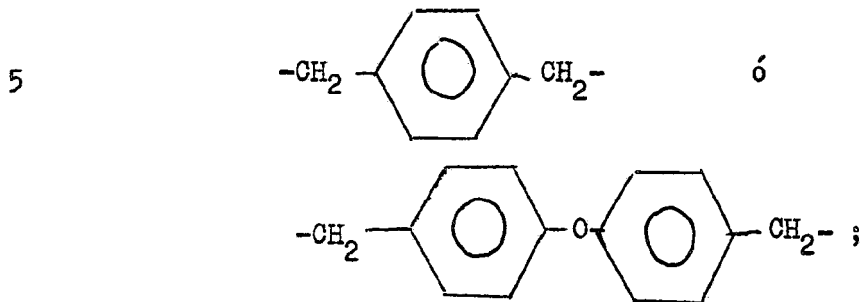


10.10.73

419035



(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3; R'' es un radical bifuncional



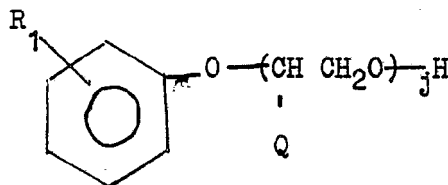
10

y X⁻ representa un radical aniónico o el resto aniónico de R.

25^a.- Método según la reivindicación 24^a, donde al menos un compuesto heterocíclico que contenga nitrógeno es el p-xilen- α, α' -di-(cloruro de N,N'-piridinio).

26^a.- Método según la reivindicación 1^a, donde al menos un tensoactivo soluble en el baño es un poliéter de fórmula:

20



25 donde R₁ es un grupo alcohol de 8-16 átomos de carbono,

10.10.73



418035



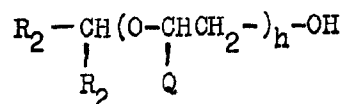
j es un entero de 5-50, y Q es hidrógeno o metilo.

27ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un tensoactivo soluble en el baño es un poliéter de fórmula:



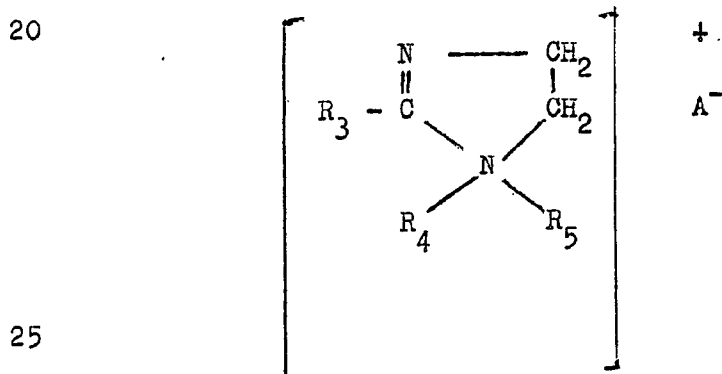
donde Q es hidrógeno o un grupo metilo, y k es un entero de aproximadamente 7-100.

28ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un tensoactivo soluble en el baño es un poliéter de fórmula:



15 donde Q es hidrógeno o metilo, R₂ es alcoholo de 5 a 25 átomos de carbono, y h es un entero de 10 a 50.

29ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un tensoactivo soluble en el baño es un imidazolinio cuaternario de fórmula:



10.10.73

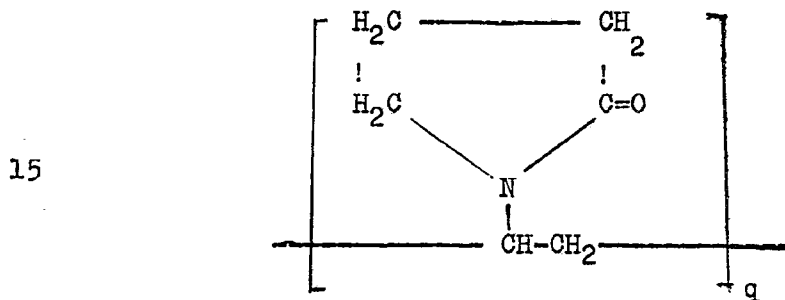


49035



donde R_3 es un radical ácido graso saturado o insaturado, R_4 es un carboxilato de alcohol o carboxilato de metal alcalino, R_5 se elige del grupo que consta de alcoholato de alcohol, alcohol alcohólico, ácido alcohol carboxílico etoxilado y sales de metal alcalino de ácidos alcohol-carboxílicos etoxilados, y A^- es un ión hidroxilo o alcohol-sulfato de cadena larga o anión sulfamato.

30ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde al menos un tensoactivo soluble en el baño es una polivinilpirrolidona de fórmula:



donde q es un entero de aproximadamente 50 a 5000.

20 31ª.- Método para producir depósitos electro-líticos de cinc.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

10.10.73



19035



Esta Memoria consta de cincuenta y tres ho-
jas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24 OCT. 1973

P.A. Alfonso Elizaburu
por deleg.

10.10.73/RTA.-

