

A1 433557 770301 C25D 32/20

18 OCT. 1976

CONCEDIDA

Int. Cl. C25C

Nº 433.557

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: RICHARDSON CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 2400 East Devon Avenue, DES PLAINES,  
Illinois, Estados Unidos.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDI  
MIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION  
DE CINC.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

POOR  
QUALITY

1           Esta invención se refiere a la electrodeposición de cinc y más especialmente a la electrodeposición alcalina de cinc brillante realizada en un baño acuoso exento de cianuros.

5           La electrodeposición de cinc se ha realizado convencionalmente en un baño electrolítico empleando sales de cianuros de metales alcalinos tales como cianuro sódico como agente formador de complejo para conseguir la operación de deposición deseada y producir depósitos de cinc brillantes y  
10 de grano liso. Sin embargo, debido a la toxicidad de los cianuros y, más recientemente, debido a consideraciones ambientales que afectan adversamente al empleo económico de estos cianuros, se han buscado otros métodos de deposición que eviten y no requieran el uso de estas sales de cianuro.

15           Se ha sugerido una amplia variedad de procedimientos y aditivos para uso en la deposición de cinc con objeto de evitar los cianuros. La mayoría de ellos emplean un sistema de baño electrolítico alcalino utilizando un metal alcalino o cincato sódico combinado con aditivos para conseguir el  
20 depósito deseado de cinc brillante con una superficie lisa o de grano fino, especular. La mayor parte de estos diversos aditivos que han sido sugeridos y empleados en estos sistemas de baños altamente alcalinos son materiales generalmente clasificados como poliaminas y en especial las poliaminas  
25 relativamente sencillas tales como las alquilendiaminas, por ejemplo etilendiamina que, según se informa, sirve como agente formador de complejos que sustituye a las sales de cianuro. Estas poliaminas son habitualmente empleadas con otros diversos aditivos convencionalmente utilizados en la deposición de cinc, por ejemplo, refinantes del grano, abrillanta-

30

1 dores y agentes de extendido.

5 Aunque estos sistemas alcalinos que emplean los aditivos de poliamina evitan el uso de cantidades sustanciales de cianuros, sin embargo, en general, no han tenido un éxito  
10 excesivo y los depósitos de cinc típicamente producidos presentan diversos inconvenientes tales como un acabado mate o granulado que los vuelven de poco valor comercial. Estos sistemas, además, también carecen típicamente de la capacidad deseada de producir un depósito liso especular adecuado dentro de un amplio intervalo de densidades de corriente y en general son especialmente ineficaces dentro de los intervalos más bajos de densidades de corriente convencionalmente utilizados en la deposición comercial. Además, un número importante de estos sistemas todavía requieren para operar eficientemente la presencia de algo de cianuro, aunque a menor concentración, lo que, de hecho, solamente disminuye pero no elimina los problemas asociados al uso de las sales de cianuro.

20 Se han sugerido otros diversos sistemas de baño alcalino que también utilizan poliaminas aunque en general de naturaleza más compleja y habitualmente en forma polimérica y/o inter-reaccionadas con otros compuestos tales como aldehidos y compuestos heterocíclicos, por ejemplo un producto de reacción o un condensado polimérico de una alquilenpoliamina y una epihalohidrina. Aunque algunos de estos compuestos han tenido cierto éxito, generalmente adolecen de uno o más inconvenientes ya que los depósitos obtenidos no presentan el grado de brillo o de lustre deseado o la superficie lisa y de grano fino necesaria para la mayoría de las aplicaciones comerciales. Además, algunos de estos sistemas ge-

25  
30

1 neralmente no son capaces de producir depósitos de grano fi-  
no especulares dentro de un amplio intervalo de densidades  
de corriente y, más específicamente, al bajo intervalo de  
densidades de corriente de 0 a 20 ó 40 amperios/pie<sup>2</sup> (2,15  
5 o 4,30 amperios/dm<sup>2</sup>). Esta limitación o incapacidad para con-  
seguir una deposición conveniente dentro de un amplio inter-  
valo de densidades de corriente restringe sustancialmente la  
utilidad de estos sistemas y limita en general su aplicación  
al recubrimiento de objetos de forma y configuración relati-  
10 vamente uniformes, evitando así su empleo en el recubrimien-  
to de objetos que son irregulares o en la electrodeposición  
en tambor donde la operación debe ser efectuada dentro de un  
amplio intervalo de densidades de corriente.

15 Sin embargo, ahora se ha descubierto que ciertos con-  
densados poliméricos cuaternizados de alquilenpoliaminas y  
1,3-dihalo-2-propanol pueden ser empleados en un baño de elec-  
trodeposición de cinc no cianurado, típicamente también con  
abrillantadores, para producir depósitos brillantes de grano  
fino. Además se ha encontrado que, cuando se emplean estos  
20 condensados poliméricos con ciertos compuestos mercapto-hete-  
rocíclicos, se consigue el depósito especular brillante de-  
seado dentro de un amplio intervalo de densidades de corrien-  
te, incluidas las densidades de corriente bajas críticas.

25 Por consiguiente, un objetivo de esta invención es  
proporcionar un baño alcalino de deposición de cinc brillan-  
te que no requiere ni utiliza sales de cianuro. Otro objeto  
es proporcionar un baño de este tipo empleando un condensado  
polimérico cuaternizado de una alquilenpoliamina y un 1,3-  
dihalo-2-propanol capaz de producir un depósito liso de gra-  
30 no fino. Otro objeto es emplear este condensado polimérico

1 con agentes abrillantadores para conseguir depósitos brillan-  
tes especulares. Todavía otro objeto es proporcionar un baño  
5 de este tipo con adición de ciertos compuestos mercapto-hete-  
rocíclicos, capaces de producir el depósito de cinc brillan-  
te, de grano fino, dentro de un amplio intervalo de densida-  
des de corriente. Todavía otro objeto es proporcionar un mé-  
todo de electrodeposición de cinc empleando este baño mejora-  
do y capaz de operar eficazmente a escala comercial, comple-  
tamente exento de cianuros. Estos y otros objetos de esta in-  
10 vención resultarán evidentes en la siguiente descripción de-  
tallada de la misma.

La electrodeposición de cinc en un baño alcalino acuo-  
so se efectúa de acuerdo con esta invención añadiendo un con-  
densado polimérico cuaternizado de una alquilenpoliamina y  
15 un 1,3-dihalo-2-propanol a dicho baño, con objeto de obtener  
depósitos lisos de grano fino. En general, estos condensados  
poliméricos se producen por reacción de la alquilenpoliamina  
y el dihalopropanol en una reacción de condensación para pro-  
ducir un condensado polimérico soluble en agua, esencialmente  
20 no reticulado. De acuerdo con esta invención, el condensado  
polimérico se emplea en forma de sal cuaternaria lo que im-  
plica una nueva reacción del condensado polimérico con un  
agente de cuaternización adecuado.

25 Los dihalopropanoles que pueden reaccionar con las  
alquilenpoliaminas son el 1,3-dibromo-2-propanol, 1,3-diiodo-  
2-propanol o 1,3-dicloro-2-propanol, siendo especialmente  
preferido en la mayoría de los casos el 1,3-dicloro-2-propa-  
nol.

30 Las alquilenpoliaminas que pueden reaccionar con el  
dihalopropanol tienen por lo menos un grupo amino terciario

1 tal como dimetilaminopropilamina (N,N-dimetilpropilendiamina), dietilaminopropilamina (N,N-dietilpropilendiamina), N-aminopropilmorfolina, dimetilaminoetilamina, dietilaminoetilamina, N-aminopropildietanolamina o N-metiliminobispropilamina.

5 También pueden emplearse otras alquilenpoliaminas que contienen por lo menos un grupo amino terciario y por lo menos un grupo amino secundario tales como N,N-dimetil-N'-metilpropilendiamina, N,N-dimetil-N'-metiletilendiamina o N,N-dietil-N'-etiletilendiamina.

10 De las diversas alquilenpoliaminas que pueden ser condensadas con el dihalopropanol, sólo o en mezcla, se prefieren las alquilen(inferior)poliaminas, donde el puente alquilénico contiene de 2 a 5 átomos de carbono y donde el grupo amino terciario está sustituido con grupos alquilo de 1 a 15 unos 5 átomos de carbono, en especial cuando el dihalopropanol es 1,3-dicloro-2-propanol, siendo una alquilenpoliamina especialmente preferida la dimetilaminopropilamina.

20 En la preparación de los condensados poliméricos deseados para uso de acuerdo con esta invención, la alquilenpoliamina debe ser condensada con el dihalopropanol en una relación molar comprendida aproximadamente entre 0,5 y 1,75 moles de la amina por cada mol del dihalopropanol. Habitualmente se prefiere un intervalo más limitado, sin embargo y, cuando se emplea el 1,3-dicloro-2-propanol preferido, la 25 relación molar de la poliamina al 1,3-dicloro-2-propanol oscila ventajosamente entre 0,8 y 1,5 moles aproximadamente de poliamina por cada mol de dicloropropanol. Habitualmente la condensación se efectúa por los procedimientos convencionales, durante un periodo de 1 a 3 horas aproximadamente, 30 manteniéndose la temperatura entre 15 y 40°C.

1

Como se ha indicado, el condensado polimérico emplea-  
do de acuerdo con esta invención para efectuar el refinado del  
grano del depósito se utiliza como sal cuaternaria. Esta cua-  
ternización puede ser efectuada por los procedimientos conven-  
5 cionales y los agentes cuaternizados adecuados para los con-  
densados poliméricos son los haluros de alquilo inferior ta-  
les como cloruro, bromuro o yoduro de metilo, cloruro, bromu-  
ro o yoduro de etilo o  $\alpha$ -cloroglicerol, sulfatos de dialquilo  
inferior tales como sulfatos de dimetilo, dietilo, dipropilo  
10 o dibutilo; ésteres alquílicos inferiores de arilsulfonatos  
tales como toluensulfonato de metilo y benzosulfonato de me-  
tilo; haloésteres alquílicos tales como cloroacetato de eti-  
lo; alquilenhalohidrinastales como etilenclorohidrina u óxi-  
dos de alquilenno tales como óxido de etileno y óxido de pro-  
15 pileno.

10

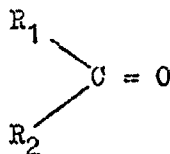
15

20

25

Aunque los condensados poliméricos de acuerdo con es-  
ta invención producen un grano refinado o un depósito liso,  
habitualmente este depósito no es del brillo o del lustre de-  
seado en la mayoría de los casos y, por consiguiente, una rea-  
lización preferida de la invención consiste en emplear agen-  
tes abrillantadores junto con el condensado polimérico con  
objeto de producir depósitos a la vez brillantes y de grano  
liso. Estos abrillantadores son los materiales convencio-  
nalmente empleados en la deposición de cinc y típicamente con-  
25 tienen un grupo carbonilo de funcionalidad aldehído que gene-  
ralmente puede ser representado por la fórmula:

30



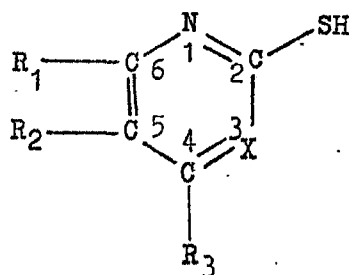
1 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados independientemente entre el  
grupo formado por hidrógeno, alquilo de 1 a unos 10 átomos de  
carbono, arilo y radicales heterocíclicos que contienen oxí-  
geno y azufre e incluyen, por ejemplo, m-hidroxibenzaldehido,  
5 p-hidroxibenzaldehido, piperonal, o-hidroxibenzaldehido (sa-  
licilaldehido), vainillina, veratraldehido, benzaldehido,  
β-metoxipropionaldehido, furfural, gliceraldehido, anisal-  
hido y tiofen-2-aldehido.

De los diversos aldehidos que pueden emplearse, se  
10 prefieren los arilaldehidos y especialmente los benzaldehidos  
tales como aldehido anísico, (p-metoxibenzaldehido) o vainilli-  
na (p-hidroxi-m-metoxibenzaldehido) o varias combinaciones de  
los mismos. Estos aldehidos abrillantadores pueden ser emplea-  
dos en el baño de esta invención como productos de adición  
15 con materiales tales como bisulfito sódico para aumentar su  
solubilidad alcalina, si se desea.

El empleo de estos agentes abrillantadores en la ma-  
yoría de los casos mejora considerablemente el lustre o el  
brillo del depósito. Sin embargo, esto frecuentemente sólo  
20 ocurre a los intervalos más altos de densidades de corriente,  
generalmente por encima de unos 40 o más habitualmente por  
encima de unos 20 amperios por pie<sup>2</sup> (4,3-2,1 amperios/dm<sup>2</sup>) y  
hasta unos 100 a 200 amperios/pie<sup>2</sup> (10,8 a 21,6 amperios/dm<sup>2</sup>).  
De acuerdo con esta invención, ciertos compuestos mercapto-  
25 heterocíclicos pueden ser empleados y preferiblemente lo son  
en combinación con el condensado polimérico y el abrillanta-  
dor con objeto de conseguir el depósito brillante de grano  
fino dentro de un amplio intervalo de densidades de corrien-  
te y especialmente a las densidades de corriente más bajas  
30 convencionalmente empleadas en la mayoría de las operaciones

1 comerciales de deposición y generalmente inferiores a unos  
40 o más habitualmente a unos 20 amperios/pie<sup>2</sup> (4,3 a 2,1  
amperios/dm<sup>2</sup>) bajando hasta 0 amperios/pie<sup>2</sup>.

5 Estos compuestos mercapto-heterocíclicos que pueden  
utilizarse con los condensados poliméricos y los abrillanta-  
dores de acuerdo con esta invención pueden ser descritos en  
general como orto-mercaptopiridinas o pirimidinas, es decir,  
el sustituyente mercapto se encuentra en el átomo de carbono  
que ocupa la posición 2. Estas mercapto-piridinas o pirimidi-  
10 nas pueden ser representadas por la siguiente fórmula gene-  
ral:



20 o sus tautómeros, donde X está seleccionado entre el grupo  
formado por N y C-R<sub>4</sub> y R<sub>4</sub> está seleccionado entre el grupo  
formado por hidrógeno, hidroxilo, mercapto y acilo y donde R<sub>1</sub>,  
R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> están cada uno de ellos seleccionados independien-  
tamente entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxilo, mercapto,  
acilo, amino, alquilo, carboxi y carbamoilo.

25 Son ejemplos de los compuestos mercapto-heterocíclicos  
que pueden ser empleados individualmente o en mezcla de  
acuerdo con esta invención las piridinas, es decir, donde X  
es de fórmula C-R<sub>4</sub> y las pirimidinas, es decir, donde X es  
nitrógeno. Estos compuestos pueden estar sustituidos como se  
indica en la fórmula y cuando uno cualquiera de los diversos  
30 sustituyentes R es alquilo o acilo, estos sustituyentes pue-

- 1 den contener de 1 a unos 5 y todavía mejor de 1 a 3 átomos de carbono, v.g. metilo, etilo o propilo o cuando es acilo, estos grupos son formilo, acetilo o propionilo. Son ejemplos típicos de estos compuestos las piridinas siguientes:
- 5 2-mercaptopiridina,  
2-mercapto-3-acetilpiridina,  
2-mercapto-3-hidroxipiridina,  
2,3-dimercaptopiridina,  
2,3-dimercapto-6-acetilpiridina,
- 10 2-mercapto-4-hidroxipiridina,  
2,4-dimercaptopiridina,  
2-mercapto-4,5-dihidroxipiridina,  
2-mercapto-4-aminopiridina,  
2,6-dimercapto-3-acetilpiridina,
- 15 2-mercapto-5-metilpiridina,  
2-mercapto-5-aminopiridina,  
2-mercapto-5-hidroxipiridina,  
2-mercapto-6-hidroxipiridina,  
2-mercapto-6-carbamoilpiridina,
- 20 2,6-dimercapto-3-carboxipiridina, o  
2-mercapto-5,6-diethylpiridina,  
y las pirimidinas tales como  
2-mercaptopirimidina,  
2,6-dimercaptopirimidina,
- 25 2-mercapto-4-aminopirimidina,  
2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidina,  
2-mercapto-4-etilpirimidina,  
2-mercapto-4-hidroxi-6-metilpirimidina,  
2-mercapto-6-acetilpirimidina,
- 30 2-mercapto-4-hidroxi-5,6-diethylpirimidina,

1 2,4-dimercaptopirimidina o  
2-mercapto-6-hidroxipirimidina.

5 Como se ha indicado, las mercaptopiridinas o pirimi-  
dinas representadas por la fórmula anterior también pueden  
existir en muchos casos en forma tautomérica o isomérica. Por  
ejemplo, uno de los compuestos preferidos de acuerdo con es-  
ta invención es el 2-tiouracilo y este compuesto puede exis-  
tir como 2-mercapto-4-hidroxipirimidina o como 2-tio-4-oxo-  
10 pirimidina o como un tautómero intermedio tal como 2-tio-4-  
hidroxipirimidina y el 2,4-ditiouracilo puede existir como  
2,4-dimercaptopirimidina o 2,4-ditio-4-oxopirimidina. Todos estos  
compuestos tautoméricos, por consiguiente, están comprendidos  
dentro de los compuestos que pueden ser utilizados de acuerdo  
con esta invención y representados por la fórmula anterior.

15 Entre los diversos compuestos que pueden ser emplea-  
dos según esta invención, los compuestos preferidos son las  
piridinas o pirimidinas de la fórmula donde el grupo mercapto  
se encuentra en la posición 2 del anillo y generalmente tam-  
bién con un grupo hidroxilo en una de las posiciones 4 ó 6. Den-  
20 tro de esta clase preferida de compuestos, son especialmente  
preferidas las pirimidinas y como ejemplos de compuestos con  
utilidad especial en el baño de esta invención citaremos el  
2-tiouracilo y las 2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidinas.

25 El baño de electrodeposición de esta invención puede  
ser preparado y operado de acuerdo con los procedimientos ge-  
nerales convencionalmente empleados para la deposición alcali-  
lina de cinc brillante. Típicamente, el baño se prepara como  
solución acuosa y se hace alcalino por adición de un material  
alcalino adecuado tal como un hidróxido o carbonato de metal  
30 alcalino, por ejemplo hidróxido sódico o potásico. La canti-

1      dad de material alcalino añadida debe ser capaz de disolver  
al compuesto de cinc empleado como fuente de ión cinc en el  
baño y generalmente debe ser superior a la requerida para  
5      crear el cincato de metal alcalino deseado, tal como cincato  
sódico, así como para mantener el pH de la solución alcalino  
y generalmente por encima de 7 y preferiblemente por encima  
de 14.

10      La fuente de ión cinc en el baño puede variar y gene-  
ralmente puede utilizarse cualquiera de los compuestos de  
cinc convencionalmente empleados en los baños alcalinos de  
cinc brillante. Típicamente estos compuestos comprenden las  
sales u óxidos de cinc tales como sulfato de cinc, acetato de  
15      cinc u óxido de cinc, siendo generalmente preferido el sulfa-  
to de cinc. La cantidad de cinc en el baño puede variar se-  
gún los resultados deseados y las condiciones de operación  
pero generalmente se mantiene dentro del intervalo de unos  
3 a 15 gramos por litro.

20      La cantidad del condensado polimérico cuaternizado  
utilizada en el baño será en general función del abrillanta-  
dor y del compuesto mercapto particulares empleados así como  
del condensado polimérico particular utilizado. Sin embargo,  
típicamente, cuando se emplean condensados poliméricos de al-  
25      quilenpoliaminas como la dimetilaminopropilamina y el 1,3-  
dicloro-2-propanol, la cantidad del condensado en el baño pue-  
de oscilar aproximadamente entre 0,25 y 5 gramos por litro,  
siendo preferido un intervalo más limitado de unos 0,3 a  
unos 0,75 gramos por litro, especialmente cuando se utiliza  
en combinación con los compuestos mercapto preferidos.

30      La cantidad del compuesto mercapto empleada en el ba-  
ño de forma similar también depende del condensado polimérico

1 específico y del aldehído abrillantador empleados así como  
del compuesto mercapto particular o combinación de compues-  
tos mercapto utilizada. En general, sin embargo, el compues-  
to mercapto se mantiene en el baño a una concentración com-  
5 prendida aproximadamente entre 0,01 y 0,2 gramos por litro,  
siendo preferido un intervalo más limitado de unos 0,025 a  
unos 0,075 gramos por litro, en especial cuando se emplean  
los compuestos mercapto preferidos tales como 2-tiouracilo o  
2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidina.

10 Los abrillantadores utilizados en combinación con el  
condensado polimérico cuaternizado típicamente estarán pre-  
sentes en el baño dentro de los intervalos convencionalmente  
utilizados para los baños alcalinos de deposición de cinc.  
Típicamente oscilará entre 0,1 y 5 gramos por litro aproxima-  
15 damente, siendo empleado más ventajosamente un intervalo más  
limitado de unos 0,2 a unos 0,5 gramos por litro, en especial  
cuando se emplean los abrillantadores preferidos del tipo de  
benzaldehído.

20 La electrodeposición del cinc realizada de acuerdo  
con el método de esta invención es efectuada de forma conven-  
cional, básicamente haciendo pasar una corriente continua  
desde un ánodo de cinc a través del baño alcalino acuoso, no  
cianurado, de esta invención que contiene esencialmente el  
condensado polimérico, el abrillantador y el compuesto mer-  
25 capto, hasta el artículo catódico deseado que ha de ser elec-  
tro-recubierto con el cinc. Este método puede ser efectuado  
a temperaturas comprendidas entre unos 60 y unos 100°F (15,5  
y 38°C). Las densidades de corriente empleadas pueden oscilar  
entre más de 0 hasta unos 200 amperios/pie<sup>2</sup> (0 a 21,5 ampe-  
30 rios/dm<sup>2</sup>), siendo satisfactorio para la mayoría de las ope-

1 raciones de deposición un intervalo más limitado de unos  
0,5 a 90 amperios/pie<sup>2</sup> (0,054 a 9,7 amperios/dm<sup>2</sup>).

5 El baño electrolítico de esta invención puede conte-  
ner otros aditivos del tipo convencionalmente empleado en los  
baños alcalinos de electrodeposición de cinc e incluye mate-  
riales tales como alcoholes polivinílicos, gelatina, poli-  
éter-alcoholes, poliésteres, cola y peptona. De estos diver-  
sos materiales, son especialmente preferidos el alcohol poli-  
vinílico o sus diversos derivados ya que al parecer mejoran  
10 considerablemente los depósitos especulares de las deposicio-  
nes producidas de acuerdo con esta invención. Cuando se em-  
plean así, estos alcoholes polivinílicos deben ser utilizados  
en el baño dentro de un intervalo de unos 0,02 a 0,2 gramos  
por litro.

15 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el baño  
electrolítico y los métodos de electrodeposición de esta in-  
vención.

#### EJEMPLO 1

20 Pueden prepararse los condensados poliméricos cuaterni-  
zados del tipo utilizable en el baño electrolítico de esta  
invención de la forma siguiente:

25 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 1 li-  
tro de capacidad (equipado con un agitador mecánico, termóme-  
tro, condensador y un embudo de adición de presiones iguala-  
das) se introducen 87,7 g (0,859 moles) de dimetilaminopro-  
pilamina y unos 165 g de agua desionizada. La mezcla se agita  
30 con enfriamiento hasta unos 20-25°C. Mientras se mantiene es-  
ta temperatura, se añaden gota a gota 100,0 g (0,775 moles)  
de 1,3-dicloro-2-propanol, durante un periodo de 1 hora, con  
agitación. Después la mezcla se agita durante media hora más

1 por debajo de 30°C para formar una mezcla de prepolímero que es un líquido amarillo pálido, ligeramente turbio, pero homogéneo, que se encuentra a un pH de 5-6.

5 Se mezclan exactamente 383,7 g de la mezcla de prepolímero con unos 200 ml de agua desionizada y 38,8 g (0,969 moles) de lentejas de hidróxido sódico para formar una mezcla de prealquilación basificada, con un pH alrededor de 9 y se añade a una vasija a presión Parr de acero inoxidable, de 2 litros. Se cierra herméticamente la vasija y se dosifican 10 en la misma, durante un periodo de 4 horas, unos 60 g de cloruro de metilo gaseoso, a unos 50-70 psig (3,5-4,9 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), mientras se mantiene la temperatura entre 87 y 92°C. Después la vasija a presión se enfría y se descarga revelando una solución efervescente, de color naranja tostado, 15 ligeramente turbia. Empleando unos 75 ml de agua desionizada, este producto se transfiere cuantitativamente desde la vasija y se filtra para dar 875,3 g de un polímero acuoso con un pH de 6 aproximadamente y un contenido en sólido del 33,3 % en peso. Un balance de materiales indica que el prepolímero ha 20 absorbido solamente 45,2 g (0,895 moles) del cloruro de metilo suministrado. Las relaciones molares de sustancias reaccionantes en esta preparación, por lo tanto, son: dimetilaminopropilamina, 1,0 moles; 1,3-dicloro-2-propanol, 0,90 moles; hidróxido sódico, 1,13 moles y cloruro de metilo, 1,04 moles.

25

#### EJEMPLO 2

30

Se prepara una serie de baños alcalinos acuosos no clorurados para la electrodeposición de cinc, para galvanizar unos paneles experimentales Hull. La deposición se realiza en una célula Hull normal (267 ml), estando conectado en cada ensayo el panel de la célula Hull como cátodo del baño. La

1 deposición se lleva a cabo a una corriente de operación de  
 1 amperio, que representa un intervalo de densidades de co-  
 rriente del panel de ensayo que varía entre un alto interva-  
 5 lo de unos 40 a unos 60 amperios/pie<sup>2</sup> (4,3 a 6,4 amperios/  
 dm<sup>2</sup>) y un intervalo bajo de unos 0,2 a unos 0,5 amperios/pie<sup>2</sup>  
 (0,021 a 0,053 amperios/dm<sup>2</sup>). El tiempo de deposición es de  
 unos 10 minutos, manteniéndose el baño a una temperatura de  
 unos 70°F (21°C). El baño en cada operación tiene los compo-  
 nentes y las concentraciones indicadas en la Tabla I, dando  
 10 los resultados resumidos en la Tabla II.

TABLA I

Concentración en gramos por litro

Componente	Ensayo		
	1	2	3
15 Cinc metálico (como sul- fato de cinc)	7,5	7,5	7,5
NaOH	93,75	93,75	93,75
Aducto de bisulfito y p-anisaldehído	-	0,180	0,180
Vainillina	-	0,012	0,012
20 Alcohol polivinílico	-	0,036	0,036
Condensado polimérico (1)	-	10,0	10,0
Compuesto heterocíclico (2)	-	-	0,05

25 (1) condensado polimérico preparado en el Ejemplo 1, diluido  
 con agua para formar una solución que contiene aproxima-  
 damente 5,8 % en peso de sólido

(2) 2-tiouracilo en combinación con 2 g/litro de NaOH para  
 solubilizar.

30

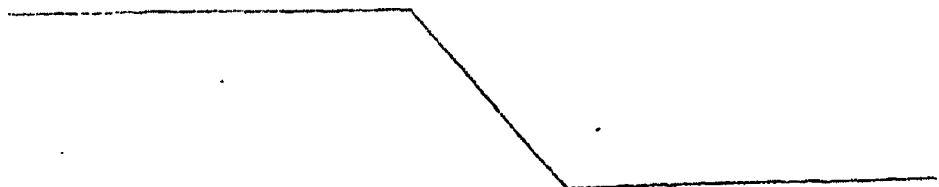


TABLA II

Ensayo nº

Resultados de la deposición

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

1 La deposición produce un depósito de cinc negro no adherente, grueso, áspero, en todo el intervalo de densidades de corriente.

2 La deposición produce una superficie lisa de grano refinado y es entre semibrillante y con brillo de espejo, apareciendo los depósitos semibrillantes en el intervalo de densidades de corriente más bajo de 0 a 10 amperios/pie<sup>2</sup> (0 a 1,1 amperios/dm<sup>2</sup>) y el brillo de espejo a los intervalos más altos.

3 La deposición produce un resultado similar al del ensayo 2, a excepción de que el depósito con brillo de espejo se extiende ahora sobre todo el intervalo de densidades de corriente.

Como puede observarse en los resultados resumidos en la Tabla II, la adición del condensado polimérico de esta invención produce un refinamiento del grano del depósito de cinc y la adición complementaria del compuesto mercapto prolonga el efecto abrillantador del agente abrillantador a todo el intervalo de densidades de corriente.

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

REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
200 amperios por pie<sup>2</sup> (0 a 21,5 amperios/dm<sup>2</sup>).

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la electrodeposición de cinc, caracterizadas porque consisten en efectuar la electrodeposición con un baño alcalino que comprende una solución alcalina acuosa que contiene una fuente de iones cinc y un condensado polimérico cuaternizado de una alquilenpoliamina que contiene por lo menos un grupo amino terciario y un 1,3-dihalo-2-propanol, exento de cualquier cianuro, realizándose la electrodeposición a una temperatura comprendida aproximadamente entre 50° y 100°F (15,5 y 38°C) y a una densidad de corriente de 0 a

15

2. Mejoras según la reivindicación 1, donde en el condensado polimérico, la relación molar de la poliamina al dihalopropanol oscila aproximadamente entre 0,5:1 y 1,75:1, respectivamente.

20

3. Mejoras, según la reivindicación 1, donde en el condensado polimérico, el dihalopropanol es 1,3-dicloro-2-propanol.

25

4. Mejoras, según la reivindicación 1, donde, en el condensado polimérico, la alquilenpoliamina lleva un grupo amino terciario sustituido con grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y el puente de alquileno contiene de 2 a unos 5 átomos de carbono.

30

5. Mejoras, según la reivindicación 1, donde en el condensado polimérico, la alquilenpoliamina es dimetilaminopropilamina.

6. Mejoras según la reivindicación 1, donde, en el condensado polimérico, la alquilenpoliamina es dimetilaminopropilamina y el dihalopropanol es 1,3-dicloro-2-propa-

1            nol, y la relación molar de la poliamina al 1,3-dicloro-2-propanol oscila aproximadamente entre 0,8:1 y 1,5:1, respectivamente y el condensado está esencialmente no reticulado.

5            7. Mejoras, según la reivindicación 1, en las que el baño contiene un aldehído abrillantador.

8. Mejoras, según la reivindicación 7, donde el abrillantador es un aldehído de fórmula:



donde  $R_1$  y  $R_2$  están seleccionados independientemente entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo, arilo y radicales que contienen oxígeno y azufre heterocíclico.

15            9. Mejoras, según la reivindicación 8, donde el aldehído abrillantador es un benzaldehído.

10. Mejoras, según la reivindicación 8, donde el aldehído es vainillina.

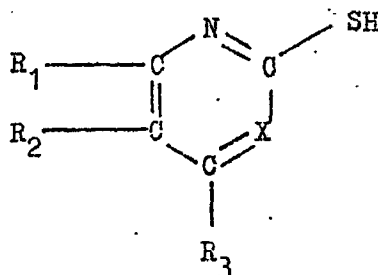
20            11. Mejoras según la reivindicación 8, donde el aldehído es aldehído anísico.

12. Mejoras, según la reivindicación 8, donde el aldehído es p-hidroxibenzaldehído.

25            13. Mejoras, según la reivindicación 1, que contiene un compuesto heterocíclico seleccionado entre el grupo formado por una 2-mercapto-piridina o pirimidina.

14. Mejoras, según la reivindicación 7, que contiene un compuesto heterocíclico de fórmula:

---



o sus tautómeros, donde X está seleccionado entre el grupo formado por N y C-R<sub>4</sub>, donde R<sub>4</sub> está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxilo, mercapto y acilo; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> están seleccionados cada uno de ellos independientemente entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxilo, mercapto, acilo, amino, alquilo, carboxi y carbamilo.

15. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 2-tiouracilo.

16. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercaptopirimidina.

17. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 2,4-dimercaptopirimidina.

18. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercapto-4-amino-6-hidroxipirimidina.

19. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 5-carboxi-2-mercaptopiridina.

20. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 3-hidroxi-2-mercaptopiridina.

21. Mejoras, según la reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidina.

22. Mejoras según la reivindicación 1, donde el condensado polimérico está presente en el baño dentro de

1 un intervalo comprendido aproximadamente entre 0,25 y 5 gr<sub>am</sub>os por litro.

5 23. Mejoras, según la reivindicación 13, donde el condensado polimérico y el compuesto heterocíclico están presentes en el baño a unas concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,3 y 0,75 y entre 0,025 y 0,075 gr<sub>am</sub>os por litro, respectivamente.

24. Mejoras, según la reivindicación 1, donde la fuente de los iones cinc es una sal de cinc soluble en agua.

10 25. Mejoras según la reivindicación 24, donde la sal de cinc es sulfato de cinc.

26. Mejoras, según la reivindicación 7, donde el aldehído está presente en el baño a unas concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,1 y 5 gramos por li-  
15 tro.

27. Mejoras según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 2-tiouracilo y el aldehído es una mezcla de aldehído anísico y vainillina.

20 28. Mejoras, según la reivindicación 14, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercapto-4,6-dihidroxiprimidina y el aldehído es una mezcla de aldehído anísico y vainillina.

29. Mejoras, según la reivindicación 1, que contiene un alcohol polivinílico.

25 30. Mejoras, según la reivindicación 1, donde el pH es superior a 14.

31. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
30 MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION DE CINC.

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

5

Madrid, 3 de Enero de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30