

Int.

e 25D

433650

CONCEDIDA

14 OCT. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATRONE 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

CINCO.

Prioridad: Patente

n.º

del

1 Esta invención se refiere a la electrodeposición de cinc y, más especialmente, a la electroposición 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 que emplea sales de cianuros de metales alcalinos tales como cianuro sódico como agente formador de complejos, para conseguir la operación de deposición deseada y producir depósitos brillantes de cinc. Sin embargo, debido a la toxicidad de los cianuros y, más recientemente, a causa de consideraciones ambientales que afectan
10 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 alcalino de baño electrolítico que utiliza un cincato de metal alcalino o sódico combinado con ciertos aditivos para conseguir el depósito deseado de cinc brillante. La mayor parte
20 de estos diversos aditivos que han sido sugeridos y empleados en estos sistemas de baños muy alcalinos son materiales generalmente clasificados como poliaminas y, en especial, las poliaminas relativamente sencillas tales como las alquilendiaminas, por ejemplo etilendiamina que, según se informa, sirven como
25 agente formador de complejos que sustituyen a las sales de cianuros. Estas poliaminas son habitualmente empleadas con otros diversos aditivos convencionalmente utilizados en la deposición de cinc, por ejemplo refinadores de grano, abrillantadores y agentes de extendido.

30 Aunque estos sistemas alcalinos que emplean los aditivos

1 del tipo de poliamina evitan el uso de cantidades sustancia-
les de cianuros, sin embargo, en general no han tenido un
éxito excesivo y los depósitos de cinc típicamente producidos
5 presentan diversas deficiencias tales como un acabado mate o
granulado que los hace de escaso valor comercial. Estos sis-
temas, además, típicamente también carecen de la capacidad
deseada de producción de un depósito adecuado dentro de un am-
plio intervalo de densidades de corriente y generalmente son
especialmente ineficaces a los intervalos más bajos de densi-
10 dades de corriente convencionalmente utilizados en la deposi-
ción comercial. Además, un número sustancial de estos siste-
mas, para que operen eficazmente, todavía requieren la presen-
cia de algo de cianuro, aunque a concentración reducida, lo
que, de hecho, solamente reduce pero no elimina los problemas
15 asociados con el uso de sales de cianuro.

Se han sugerido otros diversos sistemas de baños alcali-
linos que también utilizan poliaminas aunque generalmente de
naturaleza más compleja y habitualmente en forma polimérica
y/o interaccionadas con otros compuestos tales como aldehídos
20 y compuestos heterocíclicos. Uno de estos sistemas, que ha
alcanzado cierto éxito, implica el uso de un producto de reac-
ción o un condensado polimérico de una alquilenpoliamina y una
epihalohidrina. Aunque este condensado polimérico particular,
en especial como sal cuaternaria, produce depósitos lisos de
25 grano fino, estos depósitos son generalmente mates o solo se-
mibrillantes y no presentan el grado de brillo o lustre desca-
do para la mayoría de las aplicaciones comerciales.

La deficiencia de este sistema puede ser corregida y
el brillo del depósito puede ser sustancialmente mejorado me-
30 diante el uso de abrillantadores convencionales de cinc y espe

1 cialmente de los del tipo de aldehído. Esta mejora, sin embar
go, habitualmente solamente se produce cuando se recubre a den
5 sidades de corriente relativamente altas, permaneciendo mates
o semibrillantes los depósitos producidos a bajas densidades
de corriente, dentro del intervalo de 0 a 20 o 40 amperios/
pie² (2,15 o 4,3 amperios/dm²). Esta limitación o incapacidad
para conseguir un recubrimiento interesante dentro de un amplio
intervalo de densidades de corriente restringe sustancialmente
la utilidad de este sistema y limita su aplicación al recubri-
10 miento de objetos de forma y configuración relativamente uni-
forme e impide su uso en el recubrimiento de objetos que son
irregulares o en la deposición en tambor, donde la deposición
debe ser efectuada dentro de un amplio intervalo de densidades
de corriente.

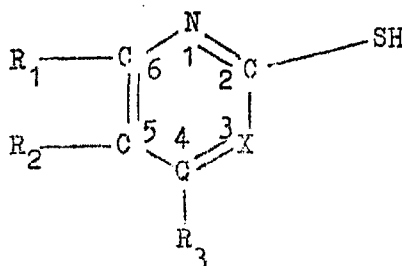
15 Ahora se ha descubierto, sin embargo, que este tipo de
sistema de deposición puede ser mejorado para conseguir un de-
pósito brillante, especular, dentro de un amplio intervalo de
densidades de corriente y, más significativamente, incluso a
bajas densidades de corriente, mediante la incorporación a di-
20 cho sistema de baño de deposición de ciertos compuestos hete-
rocíclicos nitrogenados con un sustituyente mercapto que hacen
que el sistema sea de gran valor y utilidad en la electrodepo-
sición de cinc y capaz de operar completamente libre de cianu-
ros.

25 Por consiguiente, un objetivo de esta invención es pro-
porcionar un baño electrolítico alcalino de cinc brillante que
no requiere ni utiliza sales de cianuro. Otro objeto es propor-
cionar un baño de este tipo empleando un condensado polimérico
cuaternizado de una alquilenpoliamina y un compuesto de hidri-
30 na en combinación con agentes abrillantadores que producen un

1 depósito brillante especular. Otro objeto es proporcionar un
baño de este tipo con adición de ciertos compuestos mercapto-
heterocíclicos capaces de producir el depósito de cinc bri-
llante dentro de un amplio intervalo de densidades de corrien-
5 te. Todavía otro objeto es proporcionar un método de electro-
deposición de cinc empleando este baño mejorado y capaz de
operar eficazmente de forma comercialmente interesante, com-
pletamente exento de cianuros. Estos y otros objetos de esta
invención resultarán evidentes mediante la siguiente descrip-
10 ción detallada de la misma.

La electrodeposición de cinc en un baño alcalino acuo-
so en presencia de un condensado polimérico de una alquilen-
poliamina y una epihalohidrina junto con un abrillantador de
cinc se efectúa de acuerdo con esta invención mediante la adi-
15 ción de un compuesto heterocíclico nitrogenado con un susti-
tuyente mercapto a dicho baño con objeto de conseguir un depó-
sito brillante dentro de un amplio intervalo de densidades de
corriente. Este compuesto mercapto-heterocíclico puede ser des-
crito en general como una orto-mercapto-piridina o pirimidina,
20 es decir, donde el sustituyente mercapto se encuentra en el
átomo de carbono que ocupa la posición 2 del anillo. Estas mer-
capto-piridinas o pirimidinas responden a la siguiente fórmu-
la general:

25



30

o sus tautómeros, donde X está seleccionado entre el grupo for-
mado por N y C-R₄ y R₄ está seleccionado entre el grupo forma-

1 do por hidrógeno, hidroxí, mercapto y acilo y donde R_1 , R_2 y R_3 están seleccionados cada uno de ellos independientemente entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxí, mercapto, acilo, amino, alquilo, carboxi y carbamoilo.

5 Son ejemplos de los compuestos mercapto-heterocíclicos que pueden ser empleados, ya sea individualmente o en mezcla, de acuerdo con esta invención, las piridinas, es decir, cuando X en la fórmula es C- R_4 y las pirimidinas, es decir, cuando X es nitrógeno. Estos compuestos pueden llevar sustituyentes como indica la fórmula y, cuando uno cualquiera de los
10 diversos sustituyentes R es alquilo o acilo, estos sustituyentes pueden contener de 1 a unos 5 y todavía mejor de 1 a 3 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o propilo o, cuando son acilo, grupos tales como formilo, acetilo o propionilo.
15 Son ejemplos típicos de estos compuestos las piridinas como

2-mercaptopiridina,
2-mercapto-3-acetilpiridina,
2,3-dimercaptopiridina,
2,3-dimercapto-6-acetilpiridina,
20 2-mercapto-3-hidroxipiridina,
2-mercapto-4-hidroxipiridina,
2,4-dimercaptopiridina,
2-mercapto-4,6-dihidroxipiridina,
2-mercapto-4-aminopiridina,
25 2,6-dimercapto-3-acetilpiridina,
2-mercapto-5-metilpiridina,
2-mercapto-5-aminopiridina,
2-mercapto-5-hidroxipiridina,
2-mercapto-6-hidroxipiridina,
30 2-mercapto-5-carbamoilpiridina,

1 2,6-dimercapto-3-carboxipiridina o
2-mercapto-5,6-dietilpiridina;
y las pirimidinas tales como
2-mercaptopirimidina,
5 2,6-dimercaptopirimidina,
2-mercapto-4-aminopirimidina,
2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidina,
2-mercapto-4-etilpirimidina,
2-mercapto-4-hidroxi-6-metilpirimidina,
10 2-mercapto-6-acetilpirimidina,
2-mercapto-4-hidroxi-5,6-dietilpirimidina,
2,4-dimercaptopirimidina o
2-mercapto-6-hidroxipirimidina.

15 Como ya se ha indicado, las mercapto-piridinas o pi-
rimidinas representadas por la fórmula anterior también pue-
den existir en muchos casos en forma tautomérica o isomérica.
Por ejemplo, uno de los compuestos preferidos de acuerdo con
esta invención es el 2-tiouracilo y este compuesto puede exis-
tir como 2-mercapto-4-hidroxipirimidina o como 2-tio-4-oxopi-
20 rimidina o como un tautómero intermedio como 2-tioxo-4-hidro-
xipirimidina y el 2,4-ditiouracilo puede existir como 2,4-di-
mercaptopirimidina o 2,4-ditiopirimidina. Todos estos compues-
tos tautoméricos, por consiguiente, están abarcados dentro
de los compuestos que pueden ser utilizados de acuerdo con es-
25 ta invención, representados por la fórmula anterior.

De los diversos compuestos que pueden ser empleados de
acuerdo con la invención, los compuestos preferidos son las
piridinas o pirimidinas de la fórmula donde el grupo mercapto
se encuentra sustituido en la posición 2 del anillo y general-
30 mente también con un grupo hidroxí en una de las posiciones

1 4 o 6. Dentro de esta clase preferida de compuestos, se pre-
fieren especialmente las pirimidinas y un ejemplo de uno de
estos compuestos que tiene utilidad especial en el baño de la
5 invención es el 2-tiouracilo o 2-mercapto-4,6-dihidroxipiri-
midina.

Como se ha indicado, los compuestos mercapto-heterocí-
clicos de la fórmula anterior se utilizan de acuerdo con esta
invención para mejorar los baños alcalinos de deposición que
emplean condensados poliméricos de alquilenpoliaminas y com-
10 puestos de epihalohidrina. En general, estos condensados po-
liméricos se producen haciendo reaccionar la alquilenpoliami-
na y el compuesto de epihalohidrina en una reacción de conden-
sación, para producir un condensado polimérico sustancialmen-
te no reticulado y soluble en agua. De acuerdo con esta inven-
15 ción, el condensado polimérico se emplea como sal cuaternaria
que implica una nueva reacción del condensado polimérico con
un agente de cuaternización adecuado. En general, estos con-
densados poliméricos y sus sales cuaternarias pueden ser pre-
parados de acuerdo con los procedimientos descritos en la pa-
20 tente estadounidense nº 3.642.663.

Los compuestos de epihalohidrina que pueden hacerse
interreaccionar con las alquilenpoliaminas son la epibromohi-
drina o la epiclorohidrina, siendo especialmente preferida en
la mayoría de los casos la epiclorohidrina.

25 Las alquilenpoliaminas que pueden hacerse reaccionar
con la epihalohidrina contienen por lo menos un grupo amino
terciario, tal como dimetilaminopropilamina (N,N-dimetilpro-
pilendiamina), dietilaminopropilamina (N,N-dietilpropilendia-
mina), N-aminopropilmorfolina, dimetilaminoetilamina, dietil-
30 aminoetilamina, N-aminopropildietanolamina o N-metiliminobis-

1 propilamina.

También pueden ser empleadas 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.

De las diversas alquilendiaminas que pueden ser condensadas con la epihalohidrina, solas o en mezcla, se prefieren las alquilenpoliaminas inferiores 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 unos 5 átomos de carbono, especialmente cuando la epihalohidrina es epiclorohidrina, siendo una alquilenpoliamina especialmente preferida la dimetilaminopropilamina.

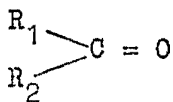
En la preparación de los condensados poliméricos deseados para uso de acuerdo con esta invención, la alquilenpoliamina debe ser condensada con el compuesto de epihalohidrina en una relación molar de unos 0,5 a 1,75 moles de la amina por cada mol de la epihalohidrina. Habitualmente, se prefiere un intervalo más limitado, sin embargo y, cuando se emplea la epiclorohidrina preferida, la relación molar de la poliamina a epiclorohidrina oscila ventajosamente entre 0,8 y 1,5 moles aproximadamente de poliamina por cada mol de epiclorohidrina.

Como se ha dicho, los condensados poliméricos empleados de acuerdo con esta invención, en combinación con el compuesto mercaptoheterocíclico y el abrillantador, se utilizan como sales cuaternarias. Los agentes cuaternizantes adecuados para los condensados poliméricos son los haluros de alquilo inferiores tales como cloruro, bromuro o yoduro de metilo, cloruro, bromuro o yoduro de etiló o α -cloroglicerol, sulfatos de dialqui-

1 lo inferior como sulfatos de dimetilo, dietilo, dipropilo o
dibutilo; ésteres alquílicos inferiores de arilsulfonatos ta-
les como toluensulfonato de metilo y benzosulfonato de metilo;
5 haloésteres alquílicos tales como cloroacetato de etilo; al-
quilenhalohidrinás tales como etilenclorohidrina u óxidos de
alquileo tales como óxido de etileno y óxido de propileno.

El baño electrolítico de cinc de esta invención con-
tiene el condensado polimérico en mezcla con agentes abrillan-
tadores. Aunque estos agentes abrillantadores, como se ha in-
10 dicado anteriormente, mejoran el lustre o el brillo del depósi-
to de cinc, presentan tendencia a aumentar el lustre solamen-
te dentro de los intervalos de densidades de corriente más
altos, generalmente por encima de unos 40 o más habitualmente
por encima de unos 20 amperios/pie² (4,3 o 2,15 amperios/dm²)
15 hasta unos 200 amperios/pie² (21,5 amperios/dm²) y, sin la
presencia adicional de los mercapto-compuestos de esta inven-
ción, no producen un depósito brillante dentro de todo el in-
tervalo de densidades de corriente y especialmente a los in-
tervalos más bajos de densidades de corriente convencionalmen-
20 te empleados en la mayoría de las operaciones comerciales de
deposición y generalmente por debajo de unos 40 (4,3) o más
habitualmente por debajo de unos 20 hasta 0 amperios/pie²
(2,15 hasta 0 amperios/dm²).

Estos abrillantadores comprenden los materiales conven-
25 cionalmente empleados en la deposición de cinc y típicamente
contienen un grupo carbonilo de funcionalidad aldehído que
generalmente puede ser representado por la fórmula:



30 donde R₁ y R₂ están seleccionados independientemente entre los

1 grupos formados por hidrógeno, alquilo, generalmente conte-
niendo de 1 a unos 10 átomos de carbono, arilo y radicales
heterocíclicos oxigenados y sulfurados e incluyen, por ejem-
5 plo, el m-hidroxibenzaldehido, p-hidroxibenzaldehido, piperonal,
o-hidroxibenzaldehido (salicilaldehido), veratraldehido,
benzaldehido, metoxipropionaldehido, furfural, gliceraldehido,
anisaldehido, vainillina, tiofen-2-aldehido.

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

El baño electrolítico de esta invención puede ser preparado
y operado de acuerdo con los procedimientos generales
convencionalmente empleados para la deposición alcalina de
cinc brillante. Típicamente, el baño se prepara como solución
20 acuosa y se hace alcalino por adición de un material alcalino
adecuado, tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino,
por ejemplo hidróxido sódico o potásico. La cantidad de material
alcalino agregada debe ser capaz de disolver al compuesto
de cinc empleado como fuente de ión cinc en el baño y generalmente
25 debe encontrarse en exceso sobre la requerida para 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.

30 La fuente de ión cinc en el baño puede variar y general

1 mente puede utilizarse cualquiera de los compuestos de cinc
convencionalmente empleados en los baños alcalinos de cinc
brillante. Típicamente, estos compuestos son las sales u óxi-
dos de cinc tales como sulfato de cinc, acetato de cinc u óxi-
5 do de cinc, siendo preferido en general el sulfato de cinc. La
cantidad de cinc en el baño puede variar con los resultados
deseados y las condiciones de operación pero generalmente
se mantiene comprendida aproximadamente entre 3 y 15 g/litro.

La cantidad del condensado polimérico cuaternizado uti-
10 lizada en el baño será en general función del abrillantador y
del mercapto-compuesto particulares empleados así como del
condensado polimérico particular utilizado. Típicamente, sin
embargo, cuando se emplean condensados poliméricos de alquilen-
poliaminas como la dimetilaminopropilamina y epíclorohidrina,
15 la cantidad del condensado en el baño debe oscilar aproxima-
damente entre 0,25 y 5 g/litro, siendo preferido un intervalo
más limitado de unos 0,3 a 0,75 g/litro, especialmente cuando
se utiliza en combinación con compuestos mercapto como el 2-
tiouracilo.

20 La cantidad del compuesto mercapto empleada en el baño,
de forma similar, depende también del condensado polimérico es-
pecífico y del aldehído abrillantador empleados así como del
compuesto mercapto particular o combinación de compuestos uti-
lizados. En general, sin embargo, el compuesto mercapto se man-
25 tiene en el baño dentro de un intervalo de unos 0,01 a 0,2 g/
litro, siendo preferido un intervalo más limitado de unos 0,025
a 0,075 g/litro, especialmente cuando se emplean los compues-
tos mercapto preferidos tales como 2-tiouracilo o 2-mercapto-
2,4-dihidroxipirimidina.

30 Los abrillantadores utilizados en combinación con el

1 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, éste oscilará entre unos 0,1 y 5 g/litro, sien-
do empleado más ventajosamente un intervalo más limitado de
5 unos 0,2 a 0,5 g/litro, en especial cuando se emplean los
abrillantadores preferidos del tipo de benzaldehído.

La electrodeposición de cinc realizada de acuerdo con
el método de esta invención se efectúa de forma convencional,
10 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 mercapto, hasta
el artículo catódico deseado que ha de ser electro-recubierto
15 con el cinc. Este método puede ser efectuado a temperaturas
comprendidas entre unos 60 y 100°F (15,5 y 38°C). Las densi-
dades de corriente empleadas pueden oscilar entre 0 y unos
200 amperios/pie² (0 y 21,5 amperios/dm²), siendo satisfacto-
rio para la mayoría de las operaciones de recubrimiento un
20 intervalo más limitado de unos 0,5 a unos 90 amperios/pie²
(0,054 a 9,7 amperios/dm²).

El baño electrolítico de esta invención puede contener
además otros aditivos del tipo convencionalmente empleado en
los baños alcalinos de electrodeposición de cinc e incluyen
25 materiales tales como alcoholes polivinílicos, gelatina, po-
liéter-alcoholes, poliésteres, cola y peptona. De estos diver-
sos materiales, son especialmente preferidos el alcohol poli-
vinílico o sus diversos derivados y parecen mejorar considera-
blemente los depósitos especulares de los revestimientos produ-
cidos de acuerdo con esta invención. Cuando se emplean así,
30

1 estos alcoholes polivinílicos deben ser utilizados en el baño dentro de un intervalo de unos 0,02 a 0,2 g/litro.

5 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar el baño electrolítico y los métodos de electrodeposición de esta invención.

EJEMPLO 1

Los condensados poliméricos cuaternizados del tipo utilizable en el baño electrolítico de esta invención pueden ser preparados como sigue:

10 A. En un matraz de 2 litros y 3 bocas, provisto de un agitador, un termómetro y un embudo de decantación, se introducen 452 g de dimetilaminopropilamina en 820 ml de agua. La solución se enfría a 25°C mediante un baño de agua circundante y se añaden, durante un periodo de una hora, 368 g de epíclorohidrina (relación molar 0,9:1 de epíclorohidrina a dimetilaminopropilamina). Después la mezcla se agita durante 30 minutos más y se coloca en un autoclave con 100 g de lentejas de hidróxido sódico. Se cierra el autoclave y la mezcla se agita y calienta a 50°C. Después se cargan en el autoclave 300 g de cloruro de metilo a 40-50 psi (2,8-3,5 kg/cm²). Después de haber cargado la cantidad deseada de cloruro de metilo, se enfría el autoclave y se descarga. La solución reaccionante se ajusta a un pH de 6-7 aproximadamente con ácido sulfúrico diluido y se recupera el producto cuaternizado así preparado.

20
25
30 B. En un matraz de 3 litros y 3 bocas, provisto de agitador, termómetro y embudo de decantación, se introducen 306 g de dimetilaminopropilamina en 3000 ml de agua. Se enfría la solución a 20°C mediante un baño de agua circundante y se añaden, durante un periodo de 2 horas, 333 g de epíclorohi-

1 drina (relación molar 1,2:1 de epíclorohidrina a dimetil-
aminopropilamina). Después la mezcla se agita durante 30
minutos más a una temperatura inferior a 25°C, seguido de
5 agitación a la temperatura ambiente durante media hora.
Se neutraliza la mezcla a un pH de 6-7 aproximadamente
empleando ácido sulfúrico diluido. Se añaden 378 g de
sulfato de dimetilo a la mezcla mientras se mantiene el
pH a 8-9 con hidróxido potásico 5N en agua y después la
mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas y el produc-
10 to condensado polimérico cuaternizado se recupera después
en solución.

C. En un matraz de 2 litros y 3 bocas, provisto de agitador,
termómetro y embudo de decantación, se introducen 452 g
de dimetilaminopropilamina en 850 ml de agua. Se enfría
15 la solución a 20-30°C y se añaden, durante un período de
2 horas, 368 g de epíclorohidrina (relación molar 0,9:1
de epíclorohidrina a dimetilaminopropilamina). Después la
mezcla se agita durante 30 minutos más y se coloca en una
vasija a presión Parr con 100 g de hidróxido sódico en lapi-
20 tejas. Se cierra la botella y la mezcla se agita y calien-
ta a 90-95°C. Después se cargan en la botella 280 g de clo-
ruro de metilo bajo una presión de 40-60 psi (2,8-4,2 kg/
cm²). Después de que se ha dosificado en la vasija la can-
tidad deseada de cloruro de metilo, durante un período de
25 3 horas, se enfría la vasija y se descarga. La solución
reaccionante se ajusta a un pH de 6-7 aproximadamente con
ácido sulfúrico diluido y después se recuperan en solución
alrededor de 1200 g del producto cuaternizado.

EJEMPLO 2

30 Se realiza una serie de ensayos de electrodeposi-

1 ción de cinc en diversos baños electrolíticos alcalinos acuó-
 sos, no cianurados, para recubrir de cinc unos paneles de en-
 sayo Hull. La deposición se realiza en una célula Hull normal
 (267 ml) estando conectado el panel de la célula Hull en cada
 5 ensayo como cátodo en el baño. La deposición se realiza a una
 corriente de operación de un amperio, lo que representa un
 intervalo de densidades de corriente sobre el panel de ensa-
 yo que varía entre un alto intervalo de unos 40 a unos 60 am-
 perios/pie² (4,3 a 6,4 amperios/dm²) hasta un intervalo bajo
 10 de unos 0,1 a unos 0,5 amperios/pie² (0,011 a 0,054 amperios/
 dm²). El tiempo de deposición es de 10 minutos estando opera-
 do el baño a una temperatura de unos 75°F (24°C).

15 En cada uno de los ensayos, se prepara un baño y se
 mezclan y emplean los diversos componentes para recubrir las
 muestras de ensayo. Los componentes de los diversos baños de
 deposición se encuentran resumidos en la Tabla I, estando re-
 sumidos los resultados en la Tabla II.

TABLA I

20 Concentraciones de los componentes en g/litro

Ensayo	A	B	C	D	E	F	G
1	7,5	93,75	0,58	-	-	-	-
2	7,5	93,75	0,58	0,15	-	-	-
3	7,5	93,75	0,58	0,15	0,04	-	-
4	7,5	93,75	0,58	0,15	0,04	0,03	-
5	7,5	93,75	0,58	-	-	-	0,08
6	7,5	93,75	0,58	0,15	-	-	0,08
7	7,5	93,75	0,58	0,15	-	0,03	0,08
8	7,5	93,75	1,16	-	-	-	-
9	7,5	93,75	1,16	-	-	-	0,024
10	7,5	93,75	1,16	-	0,02	-	0,024
11	7,5	93,75	1,16	-	0,04	-	0,024
12	7,5	93,75	0,58	0,15	-	0,03	-
13	7,5	93,75	0,58	0,15	0,04	0,03	0,08

25

30

COMPONENTES

- 1
- A = cinc metálico en forma de sulfato de cinc
- B = hidróxido sódico
- 5 C = condensado polimérico (1) (peso de solución activa al 50 %)
- D = aducto de aldehído anísico con bisulfito sódico
- E = 2-tiouracilo
- F = alcohol polivinílico
- G = p-hidroxibenzaldehído
- 10 (1) producto condensado de 0,9 moles de epiclorohidrina y 1,0 moles de dimetilaminopropilamina, cuaternizado con cloruro de metilo.

TABLA II

<u>Operación</u>	<u>Resultados de la deposición</u>
15 1	Grano refinado, mate a semibrillante
2	Grano refinado, brillante pero especialmente mate a intervalos de densidades de corriente más bajos
3	Grano refinado, brillante sobre todo el intervalo de densidades de corriente pero carece de lustre a los intervalos más bajos de densidades de corriente
20 4	Grano refinado, brillante con lustre sobre todo el intervalo de densidades de corriente
5	Igual que en el ensayo 2
6	Igual que en el ensayo 2
7	Grano refinado, ligeramente más brillante pero en general igual que en el ensayo 2
25 8	Igual que en el ensayo 1
9	Grano refinado, semibrillante pero especialmente mate a los intervalos más bajos de densidades de corriente
30 10	Grano refinado, semibrillante durante todo el intervalo de densidades de corriente pero carece de lustre en los intervalos más bajos de densidades de corriente

TABLA II (continuación)

<u>Operación</u>	<u>Resultados de la deposición</u>
11	Grano refinado, ligeramente más brillante a los intervalos más bajos de densidades de corriente pero en general igual que en el ensayo 10
12	Igual que en el ensayo 7 pero ligeramente más brillante
13	Igual que en el ensayo 4.

Los ensayos de deposición compendiados en la Tabla II ilustran que la adición de los compuestos mercapto de acuerdo con el procedimiento de esta invención mejora la capacidad de deposición del baño que contiene el condensado polimérico y el aldehído abrillantador. Compárese, por ejemplo, el ensayo 1, donde el depósito producido, aunque de grano refinado, presenta un acabado entre mate y semibrillante. En el ensayo 2, mejora el brillo mediante la adición del aldehído abrillantador. El brillo a los intervalos más bajos de densidades de corriente dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 8 amperios/pie² (0,11 a 0,86 amperios/dm²) todavía permanece mate. Sin embargo, en el ensayo 3, después de la adición del 2-tiouracilo, mejora el brillo en el intervalo más bajo de densidades de corriente de manera que el depósito presenta un acabado brillante deseable en todo el intervalo de densidades de corriente.

EJEMPLO 3

Se prepara una serie de baños electrolíticos alcalinos acuosos de cinc, no cianurados, para depositar cinc sobre paneles de ensayo. Hull. La deposición se realiza en una célula Hull normal (267 ml), estando conectado al cátodo del baño cada panel de la célula Hull en cada ensayo. La deposición se realiza a una corriente de operación de un amperio,

1 lo que representa un intervalo de densidades de corriente sobre el panel de ensayo que varía entre un alto intervalo de unos 40 a 60 amperios/pie² (4,3 a 6,4 amperios/dm²) y un bajo intervalo de unos 0,2 a unos 0,5 amperios/pie² (0,021 a 0,054 amperios/dm²). El tiempo de deposición es de 10 minutos, manteniéndose el baño a una temperatura de unos 75°F (24°C). El baño en cada operación contiene los componentes y las concentraciones indicados en la Tabla III.

5
10 En cada ensayo, se emplea un compuesto mercapto diferente y el compuesto particular ensayado está indetificado en la Tabla IV. También para cada ensayo se utiliza un baño blanco sin el compuesto mercapto para comparar el depósito producido con y sin el compuesto mercapto.

15 En cada operación de ensayo se observa que el depósito mate a densidades de corriente bajas sobre el panel de ensayo Hull que se produce sin la presencia del compuesto mercapto es eliminado cuando se añade el compuesto mercapto, con el resultado de que el depósito en todos los casos es brillante sobre todo el intervalo de densidades de corriente.

20 TABLA III

<u>Componentes</u>	<u>Concentración en g/litro</u>
Cinc metálico (como sulfato de cinc)	7,5
NaOH	93,75
25 Condensado polimérico empleado en el Ej. 1	1,16
Alcohol polivinílico	0,03
Aldehído anísico (producto de adición de bisulfito)	0,15
p-hidroxibenzaldehído	0,08
30 Compuesto mercapto	0,04

TABLA IV

<u>Ensayo</u>	<u>Compuestos mercanto empleados</u>
1	2-Mercaptopirimidina
2	2-Mercapto-4-amino-6-hidroxipirimidina
3	2,4-Ditioxopirimidina (ditiouracilo)
4	2-Mercapto-3-hidroxipiridina
5	5-Carboxi-2-mercaptopiridina (ácido 6-mercaptonicotínico)

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

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la electrodeposición de cinc, caracterizadas las mejoras por que consisten en efectuar la electrodeposición con un baño electrolítico de cinc brillante, exento de cianuros, que comprende una solución acuosa alcalina que contiene una fuente de iones cinc, un abrillantador, un compuesto heterocíclico seleccionado entre el grupo formado por una 2-mercapto-piridina o pirimidina y un condensado polimérico cuaternizado de una alquilenpoliamina que contiene por lo menos un grupo amino terciario y una epihalohidrina, y porque dicha electrodeposición se realiza a una temperatura comprendida aproximadamente entre 60 y 100°F (15,5 y 38°C) y a una densidad de corriente de uno 0 a 200 amperios/pie² (0 a 21,5 amperios/dm²).

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

3. Mejoras según la Reivindicación 1, donde, en

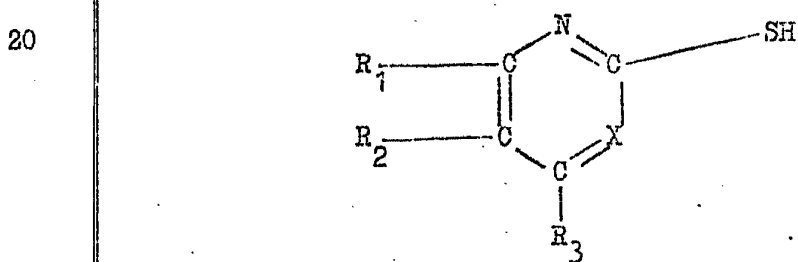
1 el condensado polimérico, la epihalohidrina es epiclorohidrina.

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

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

15 6. Mejoras según la Reivindicación 1, donde, en el condensado polimérico, la alquilenpoliamina es dimetilaminopropilamina y la epihalohidrina es epiclorohidrina y la relación molar de la poliamina a la epiclorohidrina oscila aproximadamente entre 0,8:1 y 1,5:1, respectivamente y el condensado está prácticamente sin reticular.

7. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el compuesto heterocíclico responde a la fórmula



25 o sus tautómeros, donde X está seleccionado entre el grupo formado por N y C-R₄ y R₄ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxilo, mercapto y acilo, R₁, R₂ y R₃ están seleccionados cada uno de ellos independientemente entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxilo, mercapto, acilo, amino, alquilo, carboxi y carbamóilo.

30

1 8. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 2-tiouracilo.

9. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercaptopirimidina.

5 10. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 2,4-dimercaptopirimidina.

11. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercapto-4-amino-6-hidroxipirimidina.

10 12. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 5-carboxi-2-mercaptopiridina.

13. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 3-hidroxi-2-mercaptopiridina.

15 14. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el compuesto heterocíclico es 2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidina.

15. Mejoras según la Reivindicación 1, 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 heterocíclicos oxigenados y sulfurados.

25 16. Mejoras según la Reivindicación 15 donde el aldehído abrillantador es benzaldehído.

17. Mejoras según la Reivindicación 15 donde el aldehído es vainillina.

30 18. Mejoras según la Reivindicación 15 donde el aldehído es aldehído anísico.

1

19. Mejoras según la Reivindicación 15 donde el aldehído es p-hidroxibenzaldehído.

5

20. Mejoras según la Reivindicación 11 donde el compuesto heterocíclico está presente en el baño a unas concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,01 y 0,2 g/litro.

10

21. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el condensado polimérico está presente en el baño a unas concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,25 y 5 g/litro.

15

22. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el condensado polimérico y el compuesto heterocíclico están presentes en el baño a unas concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,3 y 0,75 g/litro y 0,025 y 0,075 g/litro, respectivamente.

20

23. Mejoras según la Reivindicación 1, donde la fuente de iones cinc es una sal de cinc salubre en agua.

24. Mejoras según la Reivindicación 23 donde la sal de cinc es sulfato de cinc.

25

25. Mejoras según la Reivindicación 15 donde el aldehído está presente en el baño a unas concentraciones comprendidas aproximadamente entre 0,1 y 5 g/litro.

26. Mejoras según la reivindicación 6 donde el compuesto heterocíclico es 2-tiouracilo y el aldehído es una mezcla de aldehído anísico y vainillina.

30

27. Mejoras según la Reivindicación 6 donde el compuesto heterocíclico es 2-mercapto-4,6-dihidroxipirimidina y el aldehído es una mezcla de aldehído anísico y vainillina.

28. Mejoras según la Reivindicación 1, que con-

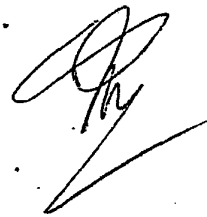
1 tiene alcohol polivinílico.

29. Mejoras según la Reivindicación 1, cuyo pH es superior a 14.

5 30. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION DEL CINC.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de Enero de 1.975
BERNARDO UNGRIA
D.P.



15

20

25

30