

IN.-

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
(21)	445868	
(22)	8-3-1.976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
28,191/1975	8-3-1.975	Japón

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 25D	

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN METODO DE GALVANIZACION

(71) SOLICITANTE (ES)
KABUSHIKI KAISHA JAPAN METAL FINISHING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1, Nihonbashi-Honcho 4-Chome, Chuo-ku, Tokyo-To, JAPON

(72) INVENTOR (ES)
SHIGERU FUJITA, KOICHI MURAYAMA, y TOYCHITO KANEDA, los tres de nacionalidad japonesa

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

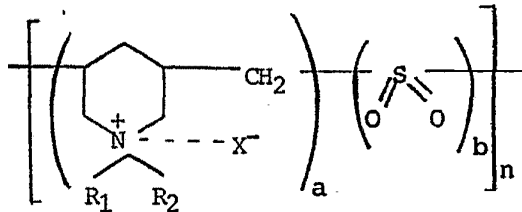
1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Un artículo es galvanizado por electrodeposición en un baño electrolítico alcalino de cinc de ZnO y NaOH al que se ha añadido, junto con una pequeña cantidad de un aldehído aromático, una poliaminosulfona representada por la fórmula general:

10



donde

15

$R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno, un grupo alilo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono, un grupo aralquilo o un grupo hidroxialquilo de fórmula general  $HO-(CH_2)_m$ , donde  $m$  es un número entero de 1 a 6;

20

$X^-$  es un ion halógeno,  $HSO_4^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HCOO^-$  o  $CH_3COO^-$  y  $n$  es un número entero tal que el peso molecular promedio en número es de 2000 a 350.000;

$a$  y  $b$  son números naturales con una relación tal que  $a:b = 100:(10 \text{ a } 100)$ .

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La invención se refiere en general a técnicas de galvanizado y más especialmente a un método de realizar el galvanizado mediante el uso de un baño electrolítico capaz de formar excelentes superficies galvanizadas sin utilizar compuestos cianurados.

30

Los métodos de galvanización electrolítica practicados antes de ahora pueden dividirse ampliamente en métodos de

1 tipo alcalino en los que se utilizan principalmente compuestos  
cianurados y métodos de tipo ácido en los que se utilizan  
cloruro de cinc, sulfuro de cinc y similares. Entre estos,  
5 el método de galvanizado más ampliamente practicado en la  
actualidad es un método del tipo fuertemente alcalino que  
utiliza un baño electrolítico que contiene un compuesto cianurado, especialmente una gran cantidad de cianuro sódico y un compuesto de cinc soluble.

10 Como el cianuro sódico se encuentra en grandes cantidades en el baño electrolítico de acuerdo con este método de tipo fuertemente alcalino, es posible obtener una superficie galvanizada lisa y casi semibrillante. También se sabe que el acabado de esta superficie galvanizada puede mejorarse todavía más mediante la adición al baño electrolítico de una  
15 pequeñísima cantidad de un abrillantador sólo o combinado con otros constituyentes. Son ejemplos de abrillantadores adecuados la gelatina, la peptona, sulfuro sódico, tiourea, alcohol polivinílico, aldehidos, cetonas y sales de ácidos orgánicos.

20 Sin embargo, como en este método alcalino se utiliza una gran cantidad de compuestos cianurados que son sustancias tóxicas, el líquido residual resultante no puede ser descargado tal como se encuentra ya que existe un alto riesgo de que este líquido produzca contaminación. Por consiguiente,  
25 existe la necesidad de tratar el líquido residual mediante un costoso equipo, lo que no es deseable para una operación económica. Además, este método da lugar a un ambiente de trabajo indeseable en la operación de galvanización. Por ejemplo, en el proceso de galvanización de un material a base de hierro  
30 (acero), el hierro se disuelve en grandes cantidades en el

1       baño electrolítico formando así sales complejas de ferrocianuro o sales complejas de ferricianuro. Como estas sales complejas son muy estables, no se descomponen fácilmente en cianógeno libre y no pueden ser descompuestas completamente y  
5       tratadas mediante un tratamiento en dos fases por el método convencional con cloro alcalino.

          Por esta razón, está empezando a despertar interés el galvanizado alcalino que no hace uso de los compuestos cianurados y una técnica típica es la que utiliza un baño  
10       electrolítico que contiene cincato sódico y un exceso de hidróxido sódico. Cuando el galvanizado se realiza con este baño, precipita un cinc esponjoso carente de brillo y solo puede formarse una superficie galvanizada muy mala. Por esta razón, se ha tratado de formar buenas superficies galvanizadas  
15       mediante la adición de abrillantadores a este baño electrolítico.

          Como ejemplos de estos abrillantadores podemos citar las sales de ácido glicólico, alcanolaminas, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y  
20       otras alquilenaminas. También es conocido el uso de un abrillantador de este tipo por sí solo o junto con un aldehído aromático. Sin embargo, incluso agregando estos abrillantadores de alquilenamina al baño electrolítico antes mencionado es difícil formar una superficie galvanizada homogénea y uniforme. Además, como las condiciones de deposición para la  
25       formación de una superficie galvanizada con un buen brillo son exactas y estrictas, la utilización de este método es prácticamente imposible para fines industriales.

          Además, se ha encontrado que el producto formado mediante una reacción amina-epóxido es eficaz como abrillantador  
30

1 de un baño electrolítico de tipo alcalino que contiene un com-  
puesto cianurado. Este abrillantador está constituido princi-  
palmente por el producto de reacción de epiclorohidrina y di-  
versas aminas. Por ejemplo, en la memoria de la patente esta-  
5 dounidense 2.860.089 se describe un producto de reacción de  
epiclorohidrina y amoniaco o etilendiamina, denominado poli-  
epoxiamina. También se describe un producto de reacción de  
epiclorohidrina y hexamina en la memoria de la patente estado-  
unidense 3.227.683.

10 Estos abrillantadores presentan una eficacia conside-  
rable en los baños electrolíticos que contienen compuestos  
cianurados ya que el anillo epóxido reacciona con el agua,  
con lo que se forman dos radicales OH y, además, el cloro  
de la epiclorohidrina reacciona con el  $\text{NH}_2$  para convertirse  
15 en una sal de amonio cuaternario. Se ha tratado de mejorar el  
brillo mediante la adición de abrillantadores de este tipo  
a los baños electrolíticos que no contienen compuestos cianu-  
rados.

20 Sin embargo, como la dureza de la película galvanizada  
es grande, frecuentemente se produce el pelado de la superfi-  
cie galvanizada durante el trabajado del material galvanizado,  
con lo que esta mejora del brillo no puede decirse que resul-  
te satisfactoria y, además, la velocidad de deposición de la  
película galvanizada es pequeña. Por esta razón, aunque esta  
25 práctica es posible a escala de laboratorio, no es adecuada  
para la producción en masa a escala industrial. Además, en  
comparación con el caso de la deposición empleando un baño  
electrolítico que contiene un compuesto cianurado, es más  
30 difícil formar una superficie galvanizada uniforme y, asimis-  
mo, es difícil obtener un acabado brillante sobre una superfi-



1                   teniendo de 1 a 16 átomos de carbono, un grupo aral-  
                    quilo o un grupo hidroxialquilo de fórmula general  
                    HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, donde m es un número entero de 1 a 6;  
                    X<sup>-</sup> es un ion halógeno, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> o CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>;  
5                   n es un número entero tal que el peso molecular prome-  
                    dio en número es de 2000 a 350.000 y  
                    a y b son números naturales con una relación tal que  
                    a:b = 100:10 a 100.

10                   Hemos encontrado que, mediante la práctica del mé-  
                    todo de galvanizado de acuerdo con esta invención, es posi-  
                    ble formar una superficie galvanizada con un brillo y una  
                    suavidad iguales o superiores a los de una superficie galva-  
                    nizada formada por electrodeposición en un baño electrolítico  
                    que contiene un compuesto cianurado. Además, la velocidad de  
15                   deposición de la película galvanizada en el método de esta  
                    invención es también buena. Otra característica ventajosa de  
                    este método es que, como no se utiliza un compuesto cianura-  
                    do, no es necesario el costoso equipo de tratamiento de los  
                    líquidos residuales y el método no produce un ambiente de tra-  
20                   bajo peligroso ni contaminación.

                    La naturaleza, utilidad y otras características de  
                    la invención resultarán evidentes en la siguiente descripción  
                    detallada que comienza con una consideración de las caracte-  
                    rísticas generales y concluye con ejemplos específicos de la  
25                   práctica que ilustran las realizaciones preferidas de la in-  
                    vención cuando se leen en combinación con los dibujos que  
                    acompañan a esta memoria.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

En los dibujos:

30                   La Figura 1 es una perspectiva esquemática con una

1 parte abierta que muestra la estructura esencial de un ejem-  
plo de un vasija de galvanizado para realizar el método de  
galvanización de la invención;

5 La Figura 2 es una sección de una pieza de ensayo  
utilizada en el Ejemplo 13 descrito más adelante, donde los  
símbolos a, b, c, d y e indican las dimensiones respectivas  
y  $\theta$  indica un ángulo;

10 La Figura 3 es un gráfico en el que se comparan las  
velocidades de electrodeposición medidas en el caso del méto-  
do de esta invención y en el caso de un método convencional;

La Figura 4 es un gráfico similar que indica la va-  
riación de la velocidad de electrodeposición al variar la  
concentración de cinc;

15 Las Figuras 5 (A), 5 (B) y 5 (C) son respectivamente  
secciones mutuamente ortogonales que muestran el uso de la  
pieza de ensayo en el Ejemplo 17 descrito más adelante y

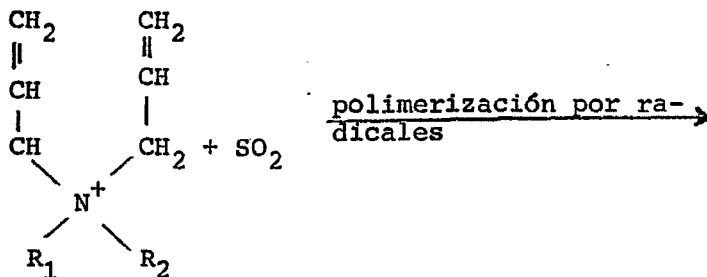
La Figura 6 es una sección esquemática que muestra  
una vasija electrolítica utilizada para el galvanizado de una  
pieza de ensayo empleada en el Ejemplo 17.

20

DESCRIPCION DETALLADA

La poliaminosulfona utilizada en el método de esta in-  
vención es un alto polímero catiónico, soluble en agua, pro-  
ducido como sigue:

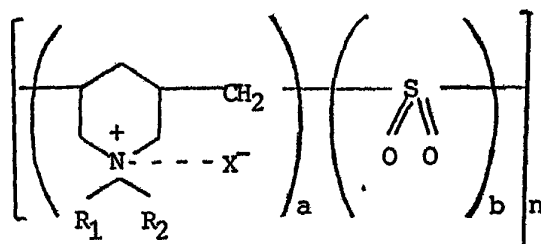
25



30

1

5



donde

10

15

25

30

$R_1$  y  $R_2$  son cada uno de ellos hidrógeno, un grupo alilo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono, un grupo aralquilo o un grupo hidroxialquilo de fórmula general  $HO-(CH_2)_m$ , donde  $m$  es un número entero de 1 a 6;

$X^-$  es un ion halógeno,  $HSO_4^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HCOO^-$  o  $CH_3COO^-$ ;

$n$  es un número entero tal que el peso molecular promedio en número es de 2000 a 350.000 y

$a$  y  $b$  son números naturales con una relación tal que  $a:b = 100:(10 \text{ a } 100)$ .

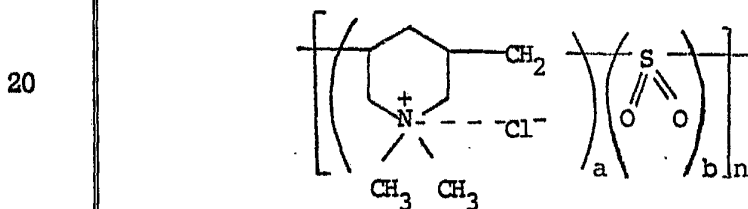
Esta poliaminosulfona es conocida y está descrita en las patentes japonesas publicadas núms. 37033/1970 y 343/1970.

Entre las poliaminosulfonas de este tipo, las que presentan un grado de polimerización tal que el peso molecular promedio en número es de 2000 a 350.000 son efectivas cuando se utilizan en el método de galvanización de esta invención. Si el peso molecular promedio en número es inferior a 2000, aparecen dificultades en la producción de la poliaminosulfona que, por lo tanto, será difícil de garantizar. Por otra parte, si este peso molecular promedio en número es superior a 350.000, la película galvanizada se vuelve dura y es difícil de trabajar.

Además, al aumentar  $b$ , es decir, el número de moles de  $SO_2$ , se obtiene una película galvanizada con un excelente

1 lustre superficial pero como la producción de poliaminosul-  
fona en una relación de a:b superior a 100:100 es difícil,  
el límite máximo de b se ha establecido en 100 cuando a es  
100. Además, la calidad de la película galvanizada es menor  
5 cuando b es inferior a 10 para a = 100. Por lo tanto, el nú-  
mero de moles de SO<sub>2</sub> es importante. Preferiblemente, b es 40  
o más cuando a es 100.

Es evidente que la cantidad de poliaminosulfona agre-  
gada depende de factores tales como el baño alcalino de  
10 galvanizado al que se agrega esta poliaminosulfona, el tipo  
de poliaminosulfona y las características de la película gal-  
vanizada requerida. En general, cuando se utiliza un baño  
alcalino de galvanizado del tipo de cincato sódico e hidró-  
xido sódico, esta cantidad agregada debe estar comprendida  
15 entre 1 y 10 g/litro. Por ejemplo, esta cantidad agregada  
es adecuadamente del orden de 3 g/litro (g/l) en el caso de  
una poliaminosulfona de la siguiente fórmula estructural:



Aunque el brillo de la película galvanizada es mayor  
al aumentar la cantidad añadida de poliaminosulfona, tam-  
25 bién aumenta la dureza y el metal se trabaja peor. Por otra  
parte, si la cantidad agregada de poliaminosulfona es dema-  
siado pequeña, no se alcanzan los objetivos de esta inven-  
ción.

30 Junto con la poliaminosulfona se agrega un aldehído  
aromático capaz de coexistir en mezcla con este abrillantador,

1 con objeto de aumentar el brillo de la película galvanizada.  
Utilizando este aldehído aromático mezclado con la poliamino-  
sulfona, puede aumentarse el brillo de la película galvaniza-  
da sobre el que se obtiene mediante el uso de la poliaminosul-  
5 fona sola. La cantidad agregada de este aldehído aromático  
varía con factores tales como el tipo de aldehído aromático  
y el grado requerido de brillo en la película galvanizada. En  
general, un aumento en esta cantidad añadida da lugar a una  
mejora del brillo de la película. Por ejemplo, una cantidad  
10 añadida de metoxibenzaldehído del orden de 0,1 a 0,5 g/l es  
suficiente.

Como ejemplos de aldehídos aromáticos adecuados para  
uso en el método de esta invención citaremos los siguientes:

15 O-hidroxibenzaldehído  
m-hidroxibenzaldehído  
p-hidroxibenzaldehído  
3,4-dimetoxibenzaldehído  
3,4-metilendioxibenzaldehído  
metoxibenzaldehído  
20 aminobenzaldehído  
4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído  
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído  
3-metoxisalicilaldehído  
cinamalaldehído  
25 aldehído toluico.

Es evidente que los aldehídos aromáticos que pueden  
utilizarse en el método de esta invención no se limitan a los  
que acabamos de citar. Fundamentalmente, no hay ninguna res-  
tricción sobre el carácter del baño de galvanizado al que ha  
30 de agregarse la poliaminosulfona de la invención siempre que

1 se trate de un baño alcalino en el que está dispersado el  
cinc en forma soluble. Por ejemplo, este baño puede ser una  
solución que contiene sulfuro de cinc e hidróxido sódico.  
5 En esta solución el cinc está dispersado en forma de cincato  
sódico.

Aunque el peso molecular promedio en número de la poli-  
liaminosulfona puede estar comprendido entre 2000 y 350.000,  
como se ha mencionado antes, existe la tendencia a disminuir  
el grado de polimerización en una solución acuosa alcalina.  
10 En general, sin embargo, el peso molecular promedio en número  
no desciende por debajo de 2000 en una solución de hidró-  
xido sódico a una concentración de 200 g/l.

Las condiciones para la galvanización en un baño de  
este tipo pueden ser iguales a las de galvanización en un ba-  
15 ño alcalino normal que contiene un compuesto cianurado. Tam-  
bién es posible utilizar la operación y el equipo de galvani-  
zación utilizados convencionalmente. Por ejemplo, en el méto-  
do de ensayo en la célula Hull, se obtiene una película gal-  
vanizada de gran brillo a unas densidades de corriente com-  
20 prendidas entre 0,05 y 27 A/dm<sup>2</sup>. La densidad óptima es de  
0,1 a 6 A/dm<sup>2</sup>.

La temperatura del baño electrolítico en el caso de  
un baño que contiene un compuesto cianurado no puede pasar  
de 30 a 35°C aproximadamente. Además, con una densidad de co-  
25 rriente inferior a 1 A/dm<sup>2</sup>, se forma una película gris sin  
ningún brillo en absoluto. La razón de esto es que el abri-  
llantador orgánico se descompone. Sin embargo, como la poli-  
aminosulfona no se descompone incluso a una temperatura su-  
perior a 40°C, tiene la ventaja de funcionar eficazmente inclu-  
30 so cuando la temperatura del baño electrolítico es superior a

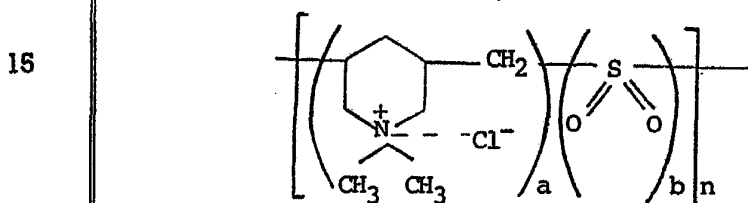
1 40°C. Por consiguiente, apenas hay necesidad de utilizar un dispositivo refrigerante en el equipo de galvanizado.

5 Con objeto de indicar con más detalle la naturaleza y la utilidad de esta invención, se incluyen los siguientes ejemplos prácticos que constituyen las realizaciones preferidas de la invención, sobreentendiéndose que estos ejemplos se dan solamente como ilustrativos y que no se pretende que limiten el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

10 Se prepara un baño de galvanizado de la siguiente composición:

ZnO 14,2 g/l  
NaOH 130 g/l



a:b = 100:70

20 Peso molecular promedio en número: 2000 aproximadamente.

Metoxibenzaldehído 0,5 g/l.

25 Este baño electrolítico se utiliza para efectuar el galvanizado con una célula de Hull. Una placa de acero se galvaniza a una temperatura comprendida entre 25 y 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

30 Como resultado, se obtiene un depósito de cinc de brillo excelente dentro de una amplia gama de densidades de corriente de 0,05 a 15 A/dm<sup>2</sup>. Análogamente, se obtiene una

1 capa de cinc brillante sobre toda la superficie de la placa de la célula Hull cuando la galvanización se realiza de forma similar con una corriente total de 1 A durante 10 minutos.

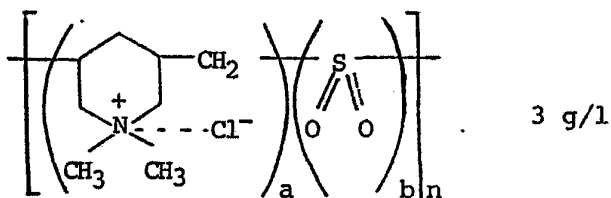
EJEMPLO 2

5 Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

ZnO 14,2 g/l

NaOH 130 g/l

10



a:b = 100:70

15

Peso molecular promedio en número: 2000 aproximadamente.

3,4-metilendioxiobenzaldehído 0,5 g/l.

20

Este baño electrolítico se utiliza para realizar un galvanizado con una célula Hull. Una placa de acero se galvaniza a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

25

Como resultado se obtiene un depósito brillante con una densidad de corriente comprendida entre 2 y 15 A/dm<sup>2</sup>, mientras que se obtiene una placa semibrillante desde 0,05 a 2 A/dm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 3

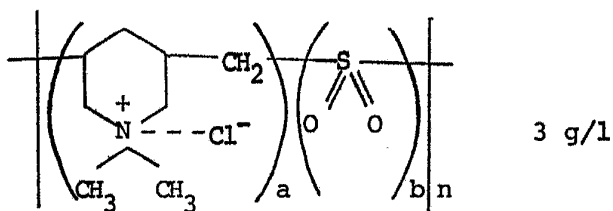
Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

30

ZnO 14,2 g/l

NaOH 130 g/l

1



5

$$a:b = 100:70$$

Peso molecular promedio en número: 2000 aproximadamente.

3,4-metoxibenzaldehído 1 g/l.

10

Este baño electrolítico se utiliza para realizar un galvanizado con una célula Hull. Una placa de acero se galvaniza a una temperatura comprendida entre 25 y 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

15

Como resultado se obtiene una película brillante con una densidad de corriente comprendida entre 1 y 15 A/dm<sup>2</sup>, mientras que se obtiene una película semibrillante con una densidad de 0,2 a 1 A/dm<sup>2</sup>. A una densidad de corriente inferior a 0,2 A/dm<sup>2</sup> se obtiene una superficie gris.

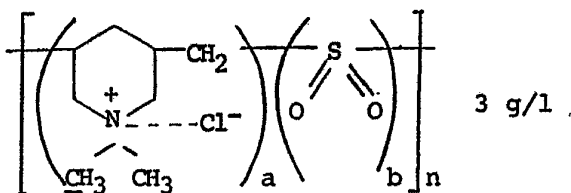
#### EJEMPLO 4

20

Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

ZnO	16,4 g/l
NaOH	150 g/l

25



$$a:b = 100:70$$

30

Peso molecular promedio en número: 2000 aproximada-

1 mente.

p-hidroxibenzaldehído 0,5 g/l.

5 Este baño electrolítico se utiliza para realizar la galvanización con una célula de Hull. Unas placas de acero se galvanizan a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, respectivamente con corrientes totales de 1 A y 2 A.

10 Como resultado se obtiene una película de cinc brillante a unas densidades de corriente de 0,05 a 7,5 A/dm<sup>2</sup> cuando se galvaniza durante 10 minutos con 1 A, mientras que se obtiene una película de cinc de excelente brillo en toda la superficie en el caso de trabajar durante 10 minutos con 2 A.

15 Empleando un baño de galvanizado como el descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizan 0,5 g/l de p-hidroxibenzaldehído en lugar del metoxibenzaldehído, se realiza el ensayo en la célula de Hull en las condiciones antes indicadas obteniéndose una película galvanizada brillante.

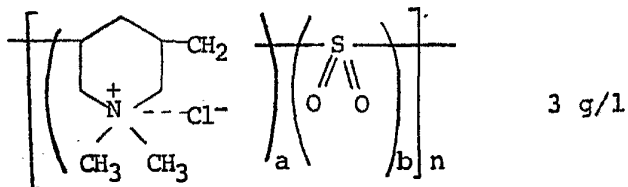
EJEMPLO 5

20 Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

ZnO 14,2 g/l

NaOH 130 g/l

25



a:b = 100:70

30

Peso molecular promedio en número: 2000 aproximada-

1 mente.

m-hidroxibenzaldehído 0,5 g/l.

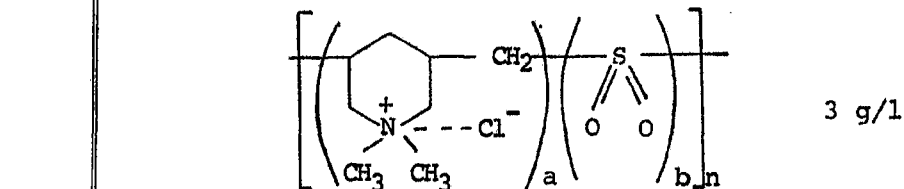
5 Este baño electrolítico se utiliza para efectuar la galvanización en una célula de Hull. Una placa de acero se galvaniza a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

10 Como resultado se obtiene una película de cinc que es brillante en toda su superficie. Sin embargo, a densidades de corriente comprendidas entre 4 y 15 A/dm<sup>2</sup> se producen diminutas picaduras.

EJEMPLO 6

Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

15 ZnO 14,2 g/l  
NaOH 130 g/l



a:b = 100:70

Peso molecular promedio en número: 2000 aproximadamente.

25 o-hidroxibenzaldehído 0,25 g/l.

Empleando este baño electrolítico, se realiza el galvanizado en una célula de Hull. Una placa de acero se galvaniza a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

30 Como resultado se obtiene una película brillante entre 3,5 y 15 A dm<sup>2</sup>, una película semibrillante entre 0,2 y

1 3,5 A/dm<sup>2</sup>. Por debajo de 0,2 A/dm<sup>2</sup>, se obtiene un semi-brillo ligeramente inferior.

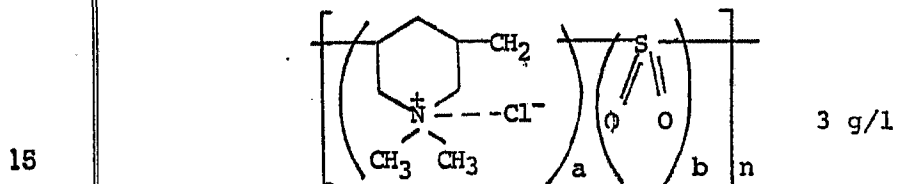
5 Aunque la concentración del o-hidroxibenzaldehido se aumente a 0,5 g/l, el único cambio observado es que a una densidad de corriente superior a 8 A/dm<sup>2</sup> se obtiene un aspecto extraordinariamente brillante.

EJEMPLO 7

Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

10

ZnO	14,2 g/l
NaOH	130 g/l



a:b = 100:70

20 Peso molecular promedio en número: 300.000 aproximadamente.

metoxibenzaldehido 0,5 g/l

Este baño electrolítico se utiliza para realizar el galvanizado en una célula de Hull. Una placa de acero se galvaniza a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

25 Como resultado la superficie galvanizada presenta un brillo excepcional a densidades de corriente de 0,05 a 27 A/dm<sup>2</sup>. Como ocurre en el Ejemplo 1, a densidades de corriente inferiores a 0,05 A/dm<sup>2</sup> se obtiene una superficie semibrillante. Sin embargo, como el peso molecular promedio en número es muy

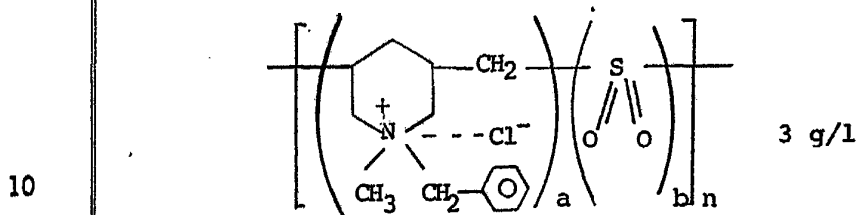
30 alto, 300.000, la película de cinc depositada tiene tendencia

1 a endurecerse.

EJEMPLO 8

Se prepara un baño electrolítico a la siguiente composición:

5 ZnO 10,9 g/l  
NaOH 100 g/l



a:b = 100:70

Peso molecular promedio en número: 5.000

metoxibenzaldehido 0,5 g/l

15 Este baño electrolítico se utiliza para realizar la galvanización mediante una célula de Hull. Se galvaniza una placa de acero a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

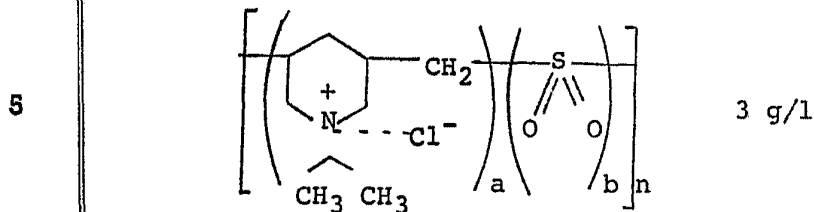
20 Como resultado se obtiene un depósito esponjoso a unas densidades de corriente de 10 a 27 A/dm<sup>2</sup> mientras que se obtiene una superficie brillante a 2-10 A/dm<sup>2</sup>. Se obtiene una superficie semibrillante a densidades de corrientes inferiores a 2 A/dm<sup>2</sup>.

25 La poliaminosulfona utilizada en este ejemplo presenta tendencia a disminuir el peso molecular promedio en número en una solución acuosa de NaOH. Sin embargo, este peso molecular no baja de 2000.

EJEMPLO 9

30 Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

1 ZnO 21,8 g/l  
 NaOH 200 g/l



a:b = 100:70

10 Peso molecular promedio en número: 2000 aproximadamente.

aminobenzaldehído 0,5 g/l.

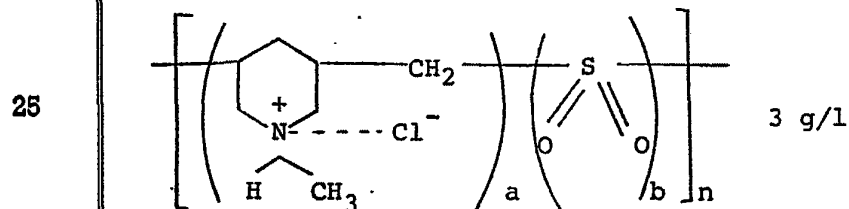
Este baño electrolítico se utiliza para realizar la galvanización mediante una célula de Hull. Se galvaniza una placa de acero a una temperatura de 35 a 40°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

15 Como resultado se obtiene una película brillante similar a la del Ejemplo 1.

EJEMPLO 10

20 Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

ZnO 14,2 g/l  
 NaOH 130 g/l



a:b = 100:70

30 Peso molecular promedio en número: 5000

metoxibenzaldehído 0,5 g/l

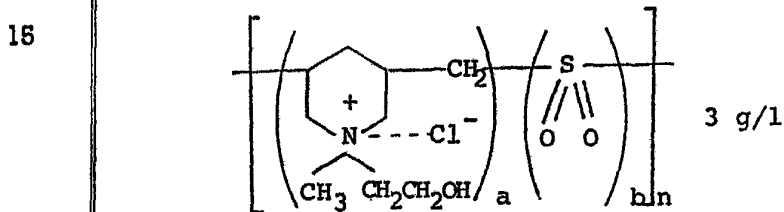
1 Este baño electrolítico se utiliza en una célula de Hull para galvanizar una placa de acero a una temperatura comprendida entre 25 y 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

5 Como resultado se obtiene una película semibrillante a densidades de corriente de 10 a 27 A/dm<sup>2</sup>. Se obtiene una película brillante sobre toda la superficie a densidades de corriente inferiores a 10 A/dm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 11

10 Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

Zno	14,2 g/l
NaOH	130 g/l



20  $a:b = 100:70$

Peso molecular promedio en número: 5000

metoxibenzaldehído 0,5 g/l

25 Este baño electrolítico se utiliza en una célula de Hull para galvanizar una placa de acero a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 minutos, con una corriente total de 2 A.

Como resultado se obtiene un depósito brillante en toda la superficie a densidades de corriente superiores a 5 A/dm<sup>2</sup>, por debajo de las cuales el brillo es ligeramente inferior.

30 Además, la galvanización se realizó en las condicio-

1 nes antes indicadas a excepción de que la temperatura se ele-  
vó a 35-40°C, con lo que se obtuvo una película brillante  
a densidades de corriente superiores a 7 A/dm<sup>2</sup> mientras que  
5 otras superficies eran semibrillantes.

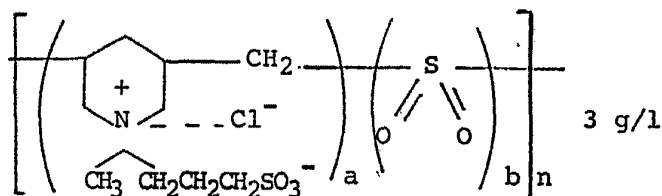
EJEMPLO 12

Se prepara un baño electrolítico de la siguiente com-  
posición:

ZnO 16,4 g/l

NaOH 150 g/l

10



15

a:b = 100:70

Peso molecular promedio en número: 5000

metoxibenzaldehído 0,5 g/l.

20

Este baño electrolítico se utiliza en combinación  
con una célula de Hull para galvanizar una placa de acero  
a una temperatura de 25 a 28°C sin agitación, durante 10 mi-  
nutos, con una corriente total de 2 A.

25

Como resultado se deposita una capa de cinc esponjosa  
a densidades de corriente superiores a 10 A/dm<sup>2</sup> pero a densi-  
dades de corriente inferiores a 10 A/dm<sup>2</sup> la galvanización se  
realiza en las condiciones antes indicadas con una composi-  
ción electrolítica adecuada para obtener una superficie semi-  
brillante. En este caso, se obtiene una superficie semibrillan-  
te a densidades de corriente superiores a 10 A/dm<sup>2</sup> al mismo  
tiempo que se obtiene un ligero brillo a densidades de corrien-  
te inferiores a 10 A/dm<sup>2</sup>.

30

1

EJEMPLO 13

5

Se forman unas películas galvanizadas utilizando respectivamente un baño electrolítico que contiene cianuro sódico, un baño electrolítico convencional que no contiene cianuro sódico y un baño electrolítico de acuerdo con esta invención.

10

Sobre cada una de las películas así formadas se realiza un ensayo de resistencia a la corrosión, consistente en una pulverización de agua salina de acuerdo con la norma industrial japonesa JIS Z2371.

Las composiciones de los baños electrolíticos fueron respectivamente las siguientes.

La poliaminosulfona utilizada en el baño siguiente presentaba una relación a:b de 100:70.

15

TABLA I

20

25

30

Composición	Unidades, g/l			
	1	2	3	4
ZnO	15		42,0	16,4
NaOH	130	90	75,0	100
NaCN		40	82,5	
Zn(CN) <sub>2</sub>		60		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		80		
Na <sub>2</sub> S		1		
Cloruro de 1-bencil-3-carbinol-rubidio		0,8		
Poli(alcohol vinílico) (peso molecular promedio: 5000 aproximadamente)		0,13		
Cloruro de N-bencil-3-metil-carboxilato-piridinio			0,35	
Poliaminosulfona (R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> ; X=Cl; peso molecular promedio: 2000 aproximadamente)	3			
Metoxibenzaldehido	0,5			
producto de reacción de monoetanolamina y epiclorohodrina				5

1

TABLA I (continuación)

Composición	Baño n <sup>o</sup>	Unidades, g/l			
		1	2	3	4

5

Producto de reacción de hexametilentetramina y epíclorohidrina

5

Trietanolamina

100

10

La galvanización se realiza con los baños electrolíticos 1, 2 y 4 antes descritos en un aparato como el mostrado en la Figura 1, con un cátodo doblado como indica la Figura 2. Este cátodo doblado es de chapa de acero de un espesor de 0,3 mm, una anchura de 28 mm y unas dimensiones  $a = b = c = d = 30$  mm, siendo el ángulo  $\theta$  de 45°. Las condiciones de galvanización fueron las siguientes:

15

Distancia entre el ánodo de cinc y el cátodo 15 cm

Corriente total 3 A

Tiempo: baños 1 y 2 15 min.

baño 4 20 min.

Espesor de la película galvanizada 8 micras

20

Las películas así formadas se lavaron con agua, se sumergieron en una solución de ácido nítrico al 1 %, se trataron por inmersión durante 10 segundos en un cromato amarillo de la composición indicada a continuación y después se secaron.

25

Cromato amarillo

CrO<sub>3</sub> 200 g/l

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 g/l

HNO<sub>3</sub> 1 g/l

30

Las películas así tratadas se sometieron a un ensayo de agua salina obteniéndose los resultados indicados en la Tabla II.

1

TABLA II

Muestra de ensayo	Baño n°		
	1	2	4
A	264 horas	216 horas	240 h.
B	264 "	240 "	264 "
C	216 "	216 "	264 "

5

El tiempo (horas) de la Tabla II es el tiempo en horas que transcurre hasta que se produce la corrosión incluso en un solo punto de una muestra.

10

EJEMPLO 14

Utilizando los baños electrolíticos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla I, se galvanizan unas placas de acero respectivas de 100 x 66 mm, en las condiciones establecidas en el Ejemplo 13.

15

El brillo de las películas así formadas se midió de acuerdo con la norma industrial japonesa JIS Z 8741, método 2, brillo de la superficie de un espejo a 60°, obteniéndose los resultados indicados en la siguiente Tabla III.

TABLA III

Baño n°	1			2			3			4		
	Muestra de ensayo			Muestra de ensayo			Muestra de ensayo			Muestra de ensayo		
Posición de medida	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
2 cm	527	574	560	556	579	563	492	505	509	138	132	218
5 cm	515	582	576	563	594	574	505	505	510	247	225	374
8 cm	525	568	579	576	602	554	505	504	503	267	189	190

20

25

30

Estos resultados indican que una película galvanizada formada utilizando el baño electrolítico 1 de esta invención presenta un brillo igual o mayor que el de una película formada utilizando un baño electrolítico (2 o 3) que contiene un compuesto cianurado y, además, es muy buena en comparación con una película galvanizada formada con un baño convencional.

1 4 que no contiene un compuesto cianurado.

EJEMPLO 15

5 En la galvanización, la velocidad de deposición es  
extraordinariamente importante. La razón de ello es que por  
razones de productividad es ventajoso obtener la película  
de cinc requerida en poco tiempo. Mediante el proceso conven-  
cional de galvanización utilizando un baño electrolítico que  
contiene cianuro sódico, la velocidad de deposición es del  
orden de 1 micra/minuto con una densidad de corriente de  
10 aproximadamente 4 A/dm<sup>2</sup> pero en un baño electrolítico que  
no contiene un compuesto cianurado, la velocidad de deposi-  
ción suele ser menor.

15 La velocidad de deposición de la película galvanizada  
se midió utilizando el baño electrolítico 1 de esta inven-  
ción y los baños convencionales 2 y 4, mediante la distribu-  
ción de la célula de Hull.

Las condiciones de dicha célula son las siguientes:

Cantidad: de líquido	267 ml
Corriente total	2 A
20 Tiempo de electrolisis	5 minutos
Temperatura del baño	25°C

25 Los espesores de las películas galvanizadas así for-  
madas fueron medidos respectivamente mediante un instrumento  
de medida de espesores del tipo electrolítico de la Kocour  
Company. Los resultados están indicados en la Figura 3.

30 En la Figura 3, las abscisas representan la distancia  
entre los electrodos y el segundo eje de abscisas situado  
debajo representa la densidad de corriente (A/dm<sup>2</sup>) correspon-  
diente a la distancia (cm) entre electrodos. Las ordenadas  
representan el espesor de la película galvanizada en micras.

1                    Los resultados mostrados en la Figura 3 indican que,  
aunque la película de cinc formada por electrodeposición  
empleando el baño electrolítico 2 presenta una velocidad  
de deposición próxima a la velocidad corriente, la veloci-  
5                    dad de deposición es muy inferior en el caso del baño elec-  
trolítico 4. Esto puede ser atribuido a la gran cantidad  
de trietanolamina agregada como abrillantador pero si la  
cantidad de trietanolamina se reduce por debajo de este va-  
lor, el brillo de la película de cinc puede reducirse toda-  
10                    vía más.

                    Cuando la electrolisis se lleva a cabo empleando el  
baño 1 de acuerdo con esta invención, la velocidad de depo-  
sición es igual o superior a la del baño electrolítico 2.

15                    Además, utilizando la poliaminosulfona y el metoxi-  
benzaldehído empleados en el baño electrolítico 1 de esta  
invención, se prepararon también los baños electrolíticos  
5 y 6 de las siguientes composiciones:

<u>Baños electrolíticos</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
ZnO	5,5 g/l	10,9 g/l
NaOH	130 g/l	130 g/l
Poliaminosulfona ( $R_1=R_2=CH_3$ ; X=Cl, peso molecular promedio en nú- mero: 2000)	3 g/l	3 g/l
Metoxibenzaldehído	0,5 g/l	0,5 g/l

25                    Utilizando estos baños electrolíticos de diferentes  
concentraciones de cinc, se midieron las velocidades de de-  
posición del cinc utilizando unas condiciones de la célula  
de Hull iguales a las de las medidas precedentes.

30                    Los resultados se encuentran en la Figura 4, donde  
el eje de coordenadas representa las mismas cantidades que  
en la Figura 3.

1 Resulta evidente de estos resultados que la concentración de cinc en el baño electrolítico puede ser preferiblemente superior a 10 g/l (superior a 10,9 g/l de ZnO).

EJEMPLO 16

5 Se preparan unas muestras de ensayo formando películas de cinc de 8 micras de espesor sobre las partes centrales de unas placas de acero, todas ellas de 25 mm de anchura, 100 mm de longitud y 1,0 mm de espesor, utilizando respectivamente los baños electrolíticos, 1, 2 y 3 en condiciones iguales a las establecidas en el Ejemplo 13.

10 Estas muestras se doblaron formando un ángulo de 180°C de acuerdo con el ensayo de doblado de la norma industrial japonesa JIS Z 2248 y se examinaron las superficies de las placas galvanizadas para determinar si se había producido pelado, bajo una lupa de 15 aumentos. Antes de la galvanización, las superficies de las placas de acero fueron ampliamente tratadas para eliminar los aceites y las grasas y para activarlas. Los resultados obtenidos fueron los siguientes

Muestra de ensayo	Baño electrolítico		
	1	2	3
a	no se pela	no se pela	no se pela
b	"	"	"
c	"	"	"

25 Estos resultados indican que en el ensayo antes descrito, la película galvanizada formada de acuerdo con esta invención no difiere de la formada empleando el baño electrolítico que contiene un compuesto cianurado.

EJEMPLO 17

30 Empleando el baño electrolítico preparado como se ha dicho en el Ejemplo 13 y una vasija electrolítica como la

1 mostrada en la Figura 6, se galvaniza una pieza de ensayo como la mostrada en la Figura 5. Las diversas dimensiones de la Figura 5 de esta pieza de ensayo son las siguientes (en mm):

5

f: 80	g: 22 (diam.)	h: 105
i: 127	j: 130	k: 183
n: 27	m: 55	l: 70
o: 60		

10 La galvanización se realizó con 10 litros del baño electrolítico líquido a 38-40°C, a una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup> con respecto a 5 dm<sup>2</sup> de la pieza de ensayo (que era una pieza de automóvil) y una distancia B entre electrodos de 10 cm.

15 Toda la superficie de la placa galvanizada resultante era brillante. Un resultado especialmente notable fué el que las piezas A de las Figuras 5 y 6, que normalmente son difíciles de hacer brillar, también eran brillantes.

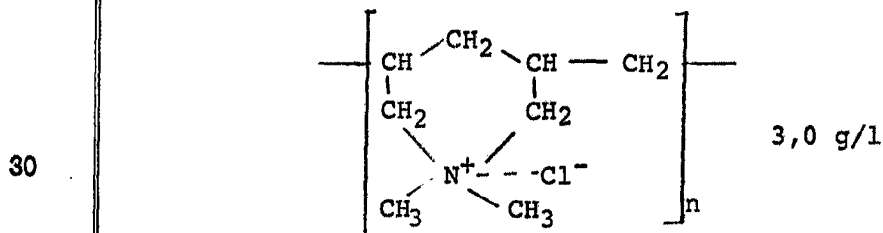
20 Una pieza de ensayo idéntica se galvanizó utilizando el baño electrolítico 3 de la Tabla I en las mismas condiciones que antes, encontrándose que las piezas A eran semi-brillantes.

EJEMPLO 18

Se prepara un baño electrolítico de la siguiente composición:

25

ZnO	14,2 g/l
NaOH	130 g/l



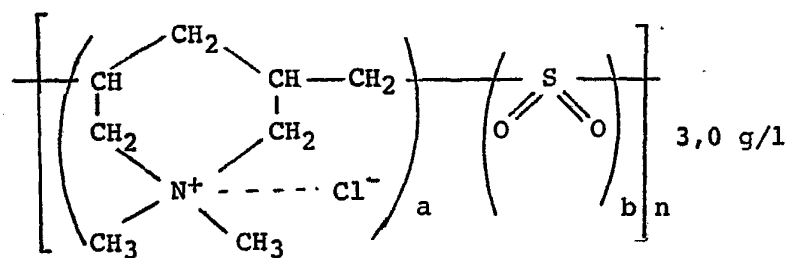
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Peso molecular promedio en número: 2000  
metoxibenzaldehido 0,5 g/l

Empleando el baño electrolítico anterior, se galvaniza una placa de acero en una célula de Hull a una temperatura del líquido electrolítico comprendida entre 25 y 28°C, una corriente total de 2 A, durante 10 minutos, sin agitación. La película galvanizada obtenida a una densidad de corriente de 5 A/dm<sup>2</sup> o más presenta una superficie inferior arenosa mientras que la obtenida por debajo de 5 A/dm<sup>2</sup> es también una película desprovista de lustre. Por consiguiente, este baño carece de interés.

Otra placa de acero fué galvanizada en la célula de Hull utilizando el siguiente baño electrolítico:

ZnO 14,2 g/l  
NaOH 130,0 g/l



Peso molecular promedio: 2000  
a: 100 moles por ciento, b: 10 moles por ciento.  
metoxibenzaldehido 0,5 g/l.

La galvanización se realizó a una temperatura del líquido comprendida entre 25 y 28°C y a una corriente total de 2 A/dm<sup>2</sup>, durante 10 minutos, sin agitación. Se obtuvo una placa semibrillante entre 10 y 27 A/dm<sup>2</sup> y una superficie totalmente brillante por debajo de 10 A/dm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 19

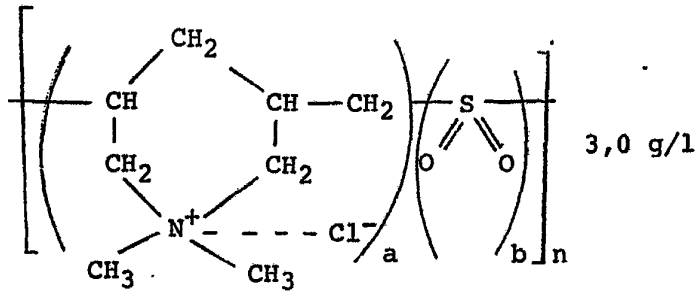
Se prepara un baño electrolítico de la siguiente com-

1 posición:

ZnO 14,2 g/l

NaOH 13,0 g/l

5



a: 100 moles por ciento, b: 40 moles por ciento.

10

Peso molecular promedio: 2000

metoxibenzaldehido 0,5 g/l

15

Se galvanizó una placa de acero empleando una célula de Hull empleando el baño de la composición anterior, a una temperatura del líquido electrolítico comprendida entre 25 y 28°C y a una corriente total de 2 A, durante 10 minutos, sin agitación. Se obtuvo un depósito semibrillante a densidades de corriente superiores a 15 A/dm<sup>2</sup>, obteniéndose una superficie totalmente brillante a 10 A/dm<sup>2</sup> o menos.

EJEMPLO 20

20

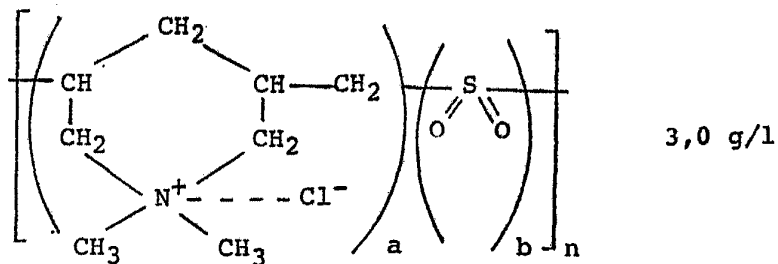
Se prepara un baño electrolítico de la siguiente

composición:

ZnO 14,2 g/l

NaOH 130,0 g/l

25



a: 100 moles por ciento, b: 90 moles por ciento

30

Peso molecular promedio: 2000

1

metoxibenzaldehido 0,5 g/l

Se galvaniza una placa de acero con el baño electro-  
lítico anterior utilizando una célula de Hull, a una tempe-  
ratura del líquido electrolítico comprendida entre 25 y 28°C,  
con una corriente total de 2 A, durante 10 minutos, sin agita-  
ción. Se obtiene un brillo excelente en toda la superficie  
de la placa de acero de la célula de Hull.

5

EJEMPLO 21

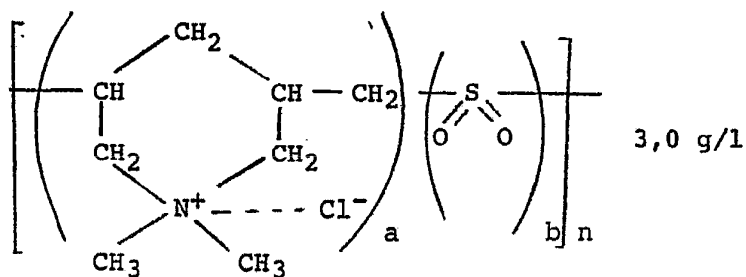
Se prepara un baño electrolítico de la siguiente com-  
posición:

10

ZnO 14,2 g/l

NaOH 130,0 g/l

15



a: 100 moles por ciento, b: 100 moles por ciento.

Peso molecular promedio: 2000

20

metoxibenzaldehido 0,5 g/l

Se galvaniza una placa de acero con el baño electro-  
lítico anterior utilizando una célula de Hull, a una tempera-  
tura del líquido electrolítico comprendida entre 25 y 28°C,  
con una corriente total de 2 A, durante 10 minutos, sin agi-  
tación. Como en el caso del Ejemplo 20, se obtiene una super-  
ficie de excelente brillo en toda la placa de acero de la  
célula de Hull. Especialmente se obtiene un brillo muy alto  
a densidades de corriente bajas, es decir, de 1 A/dm<sup>2</sup> o menos.

25

30

En general, una vez completada la galvanización, la  
película de cinc se somete a un tratamiento con cromato para

1       aumentar sus propiedades de prevención de la corrosión. Du-  
rante este proceso de tratamiento con cromato, la superficie  
galvanizada es pulida químicamente y, por esta razón, casi  
5       no hay problemas incluso aunque la superficie galvanizada  
sea semibrillante después de terminada la electrodeposición.  
Por consiguiente, en el caso de la galvanización, el brillo  
de la superficie galvanizada es considerablemente aumentado  
en muchos casos por la característica del líquido de trata-  
10       miento con cromato posteriormente aplicado siempre que la  
superficie galvanizada sea por lo menos semibrillante.

      Aunque la temperatura del líquido electrolítico de-  
pende en parte de las características del abrillantador uti-  
lizado, la temperatura límite es del orden de 30 a 35°C en  
la galvanización con o sin compuesto cianurado. La razón de  
15       ello es que, en el caso de un baño alcalino a alta tempera-  
tura, la mayor parte de los abrillantadores que se encuentran  
generalmente en el mercado suelen descomponerse rápidamente.  
Por consiguiente, el coste del proceso de galvanización aumen-  
ta como resultado de la reducción del brillo, el aumento de  
20       la cantidad de abrillantador utilizada o efectos similares.  
Por el contrario, cuando se utiliza el abrillantador de esta  
invención en el que el ingrediente principal es una poliami-  
nosulfona, se obtiene un gran brillo incluso con una tempera-  
tura del líquido electrolítico de 40°C.

25       En general, para controlar el aumento de temperatura  
en el baño electrolítico en las fábricas de galvanizado y  
similares, se instala una planta o máquina de refrigeración  
de tamaño considerable. Por ejemplo, en el caso de operar  
sin agitación con una cantidad de líquido galvanizante de  
30       10.000 litros, se requiere una máquina refrigerante de apro-

1 ximadamente 15 HP. Por el contrario, casi no hay necesidad de refrigerar en la práctica de esta invención.

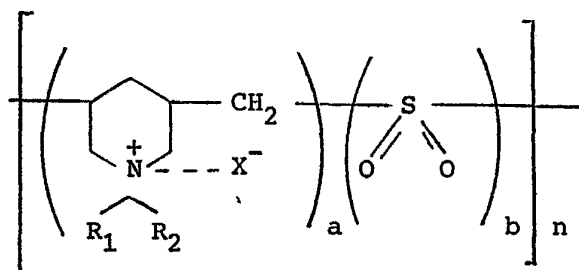
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un método de galvanización que consiste en realizar la electrodeposición en un baño alcalino de cinc al que se ha agregado, junto con un aldehído aromático, una poliaminosulfona representada por la fórmula general:

10



15

donde

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno de ellos hidrógeno, un grupo alilo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada y conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono, un grupo aralquilo o un grupo hidroxialquilo de fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, donde m es un número entero de 1 a 6;

20

X<sup>-</sup> es un ion halógeno, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> o CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>;

n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número está comprendido entre 2000 y 350.000 y a y b son números naturales en una relación tal que a:b = 100:(10 a 100).

25

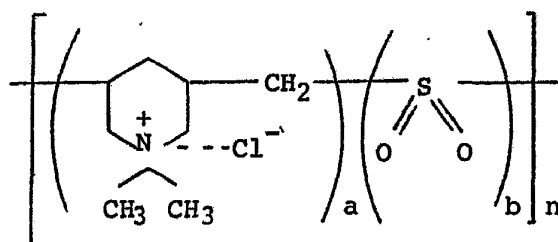
2. Un método de galvanización según la Reivindicación 1, donde dicho baño alcalino de cinc contiene óxido de cinc, hidróxido sódico y agua antes de la adición del aldehído aromático y de la poliaminosulfona citados.

30

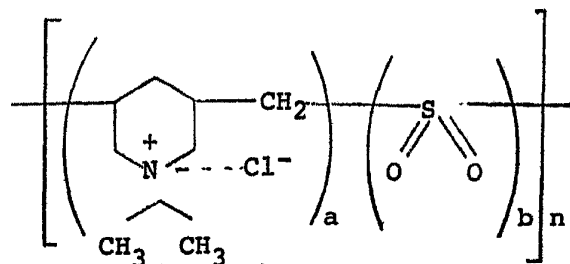
3. Un método de galvanización según la Reivindicación

1 1, donde dicho aldehído aromático es un miembro seleccionado  
entre el grupo formado por o-hidroxibenzaldehído, m-hidroxi-  
benzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído,  
3,4-metilendioxibenzaldehído, metoxibenzaldehído, aminobenzal-  
5 dehído, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 3-hidroxi-4-metoxi-  
benzaldehído, 3-metoxisalicilaldehído, cinamaldehído y alde-  
hído toluico.

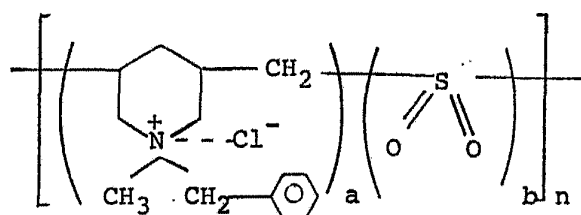
4. Un método de galvanización según la Reivindicación 1, donde la poliaminosulfona responde a una fórmula se-  
leccionada entre el grupo formado por:



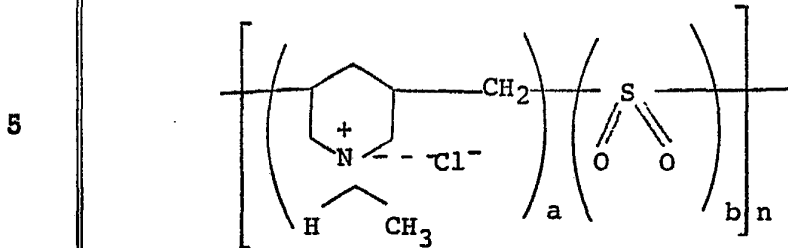
donde la relación a:b es tal que a es 100 y b es un número  
seleccionado entre el grupo formado por 10, 40, 50, 90 y  
100, n es un número entero tal que el peso molecular prome-  
dio es alrededor de 2000;



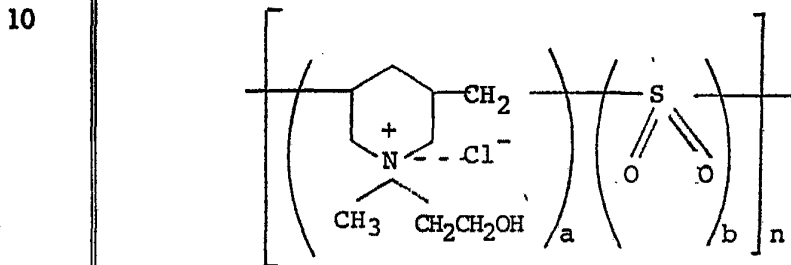
donde a:b = 100:70, siendo n un número entero tal que el pe-  
so molecular promedio en número es alrededor de 300.000;



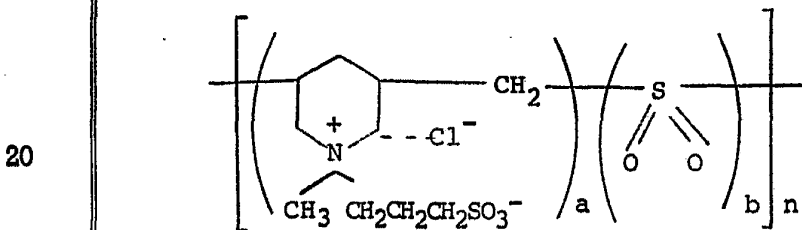
1 donde a:b = 100:70, siendo n un número entero tal que el peso molecular promedio en número es alrededor de 5000;



donde a:b = 100:70, siendo n un número entero tal que el peso molecular promedio en número es alrededor de 5000;



15 donde a:b = 100:70, siendo n un número entero tal que el peso molecular promedio en número es alrededor de 5000 y



donde a:b = 100:70, siendo n un número entero tal que el peso molecular promedio en número es alrededor de 5000.

25 5. Un método de galvanización según la Reivindicación 1, donde la cantidad de la poliaminosulfona agregada es del orden de 1 a 10 gramos por litro del baño.

30 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN METODO DE GALVANIZACION.

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en -  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y sie  
te páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 8 de Marzo de 1.976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30



FIG. 1

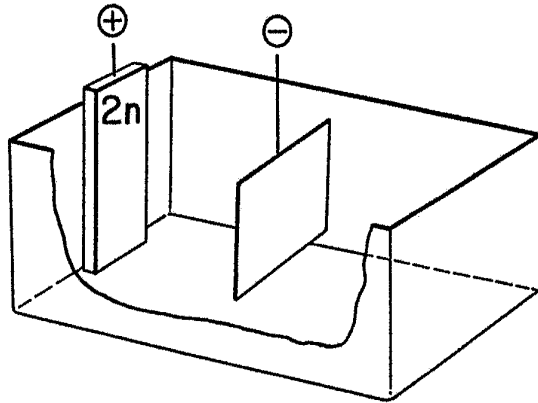


FIG. 2

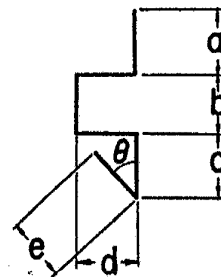
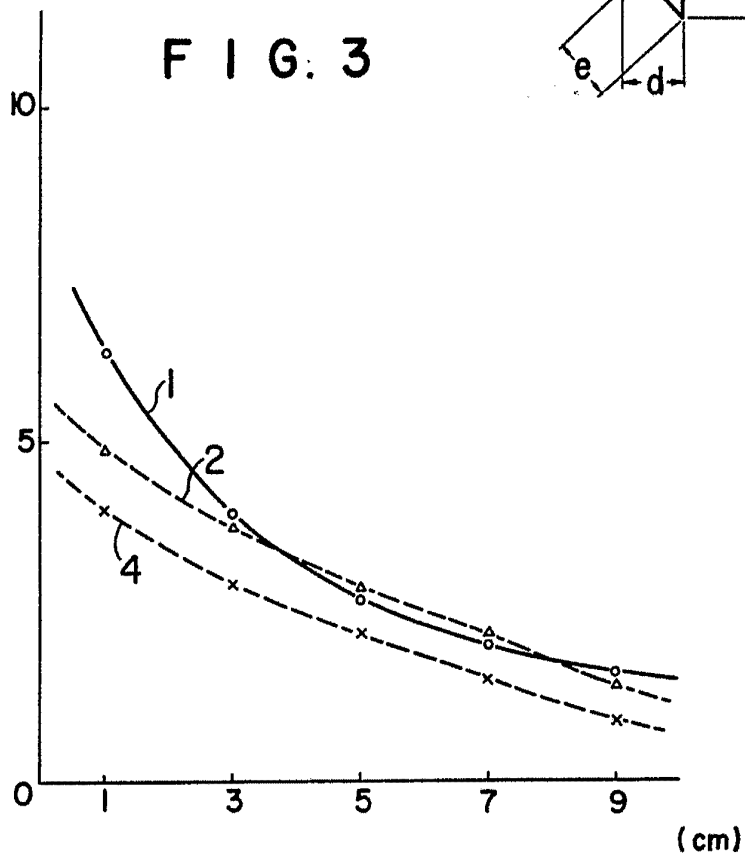


FIG. 3



8 5 4 3 2 1 0.5

A/dm<sup>2</sup>  
 ESCALA VARIABLE  
 Madrid, 8 de Marzo de 1976  
 BERNARDO UNGRIA  
 P.P.



FIG. 4

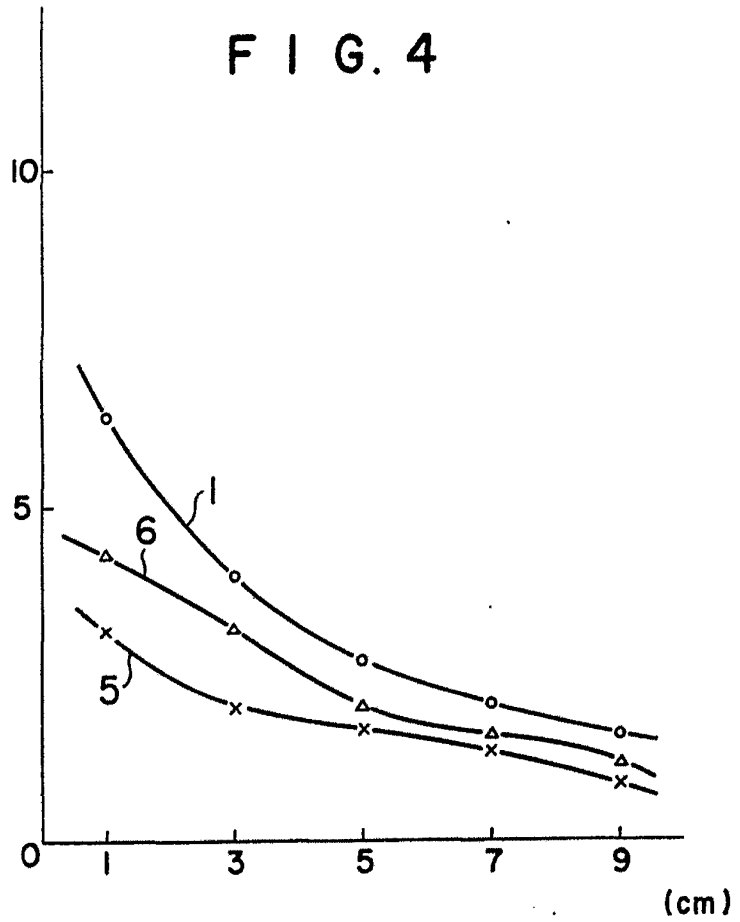
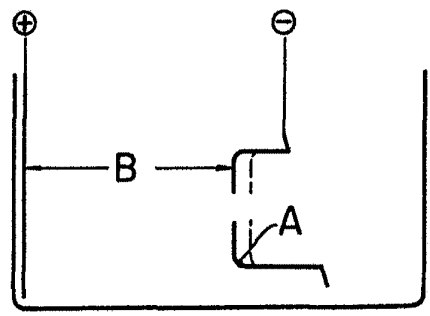


FIG. 6



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 8 de Marzo de 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P-



FIG. 5(A)

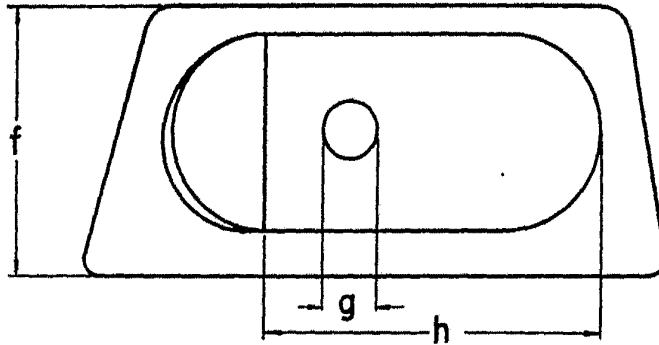


FIG. 5(B)

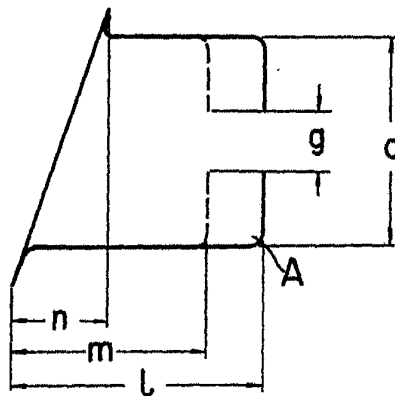
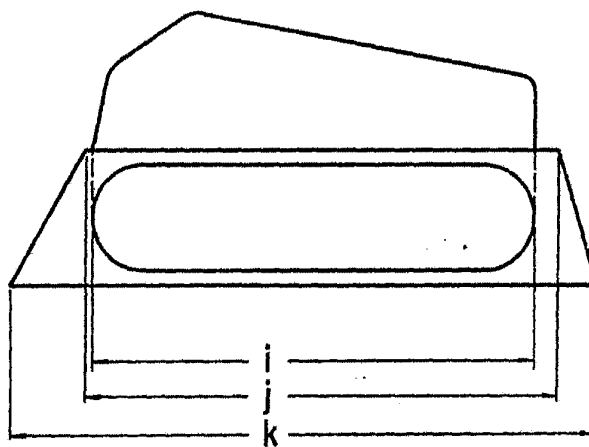


FIG. 5(C)



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 8 de Marzo de 1976

BERNARDO UNGRIA  
p.p.