



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	459.908
(22) FECHA DE PRESENTACION	18-6-1977

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 26 28 563.2	25-6-76	R.F.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA EL ZINCADO GALVANICO A PARTIR DE BAÑOS ALCALINOS DE ZINC, EXENTOS DE CIANUROS"

(71) SOLICITANTE (ES)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT (HOE 76/F 150)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Francesco Cargino y Dr. Giorgio Audisio

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.090)

TGG.

1 En la técnica, en la galvanización de zinc a partir de baños alcalinos, como agentes de formación de complejos y agentes igualadores se utilizan predominantemente cianuros. A partir de tales baños alcalinos de cianuro y zinc,
5 que eventualmente pueden contener además otros aditivos, como por ejemplo agentes abrillantadores o agentes humectantes, se obtiene un depósito de zinc muy bueno. Sin embargo, estos baños de cianuro tienen grandes dificultades, debido a su toxicidad, en la manipulación, en la eliminación de las aguas residuales, así como en el almacenamiento.
10

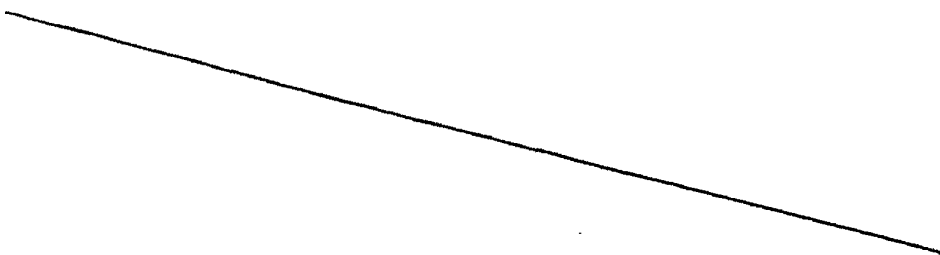
 Por consiguiente, en el zincado galvánico a partir de baños alcalinos se ha intentado reemplazar los cianuros por otras sustancias auxiliares que no tengan en especial el inconveniente de la elevada toxicidad. Tales
15 otras sustancias auxiliares de galvanización son, por ejemplo, hidroxiaminas, tales como trietanolamina. Con estos productos se obtiene asimismo un buen depósito de zinc, pero tienen el inconveniente de que en el tratamiento posterior habitual de los recubrimientos de zinc con baños de
20 ácido crómico se alcanza sólo una escasa pasivación de los recubrimientos de zinc, puesto que la hidroxiamina forma con hierro complejos, que se descargan junto al cátodo. Como sustitutivo para cianuros en baños alcalinos de galvanización con zinc han pasado a utilizarse además también com-
25

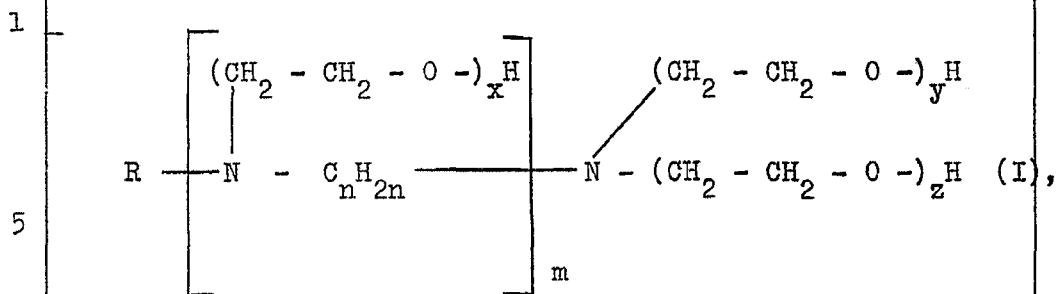
1 puestas poliamónicas, tales como por ejemplo polietilenimi-
na cuaternarizada con cloruro de metilo. Sin embargo, es-
tos compuestos poliamónicos tienen el inconveniente del ama-
rilleamiento al efectuar la pasivación en el baño de ácido
5 crómico. Otro inconveniente de estos agentes de formación
de complejos propuestos hasta ahora como sustitutivos de
cianuros consiste en que tienen que ser utilizados en can-
tidades relativamente grandes, de aproximadamente 15 a 30
gramos por litro.

10 Se ha encontrado ahora que los ésteres de ácido
fosfórico y oxialcoholatos de polialcoholenamina descritos
a continuación no tienen los inconvenientes mencionados de
los agentes de formación de complejos conocidos, utilizados
en lugar de cianuros en baños alcalinos de galvanización
15 con zinc. En el caso de los agentes de formación de com-
plejos utilizados según la invención se trata de sales de
metales alcalinos de los productos de reacción de ácido fos-
fórico o de ácido polifosfórico con compuestos de la fórmu-
la general I

20

25





en la que R significa metilo, etilo, hidroxietilo o hidrógeno, n significa 2 a 4, de preferencia 2 ó 3, m significa 1 a 5, de preferencia 1 a 3, x e y significan 1 ó 2, de preferencia 1, y z significa cero o 1.

Para la reacción pasan a utilizarse, por cada equivalente de OH de los compuestos de la fórmula I, aproximadamente 0,2 a 1,0 moles, de preferencia 0,3 a 0,8 moles, de ácido fosfórico o polifosfórico, calculado como P₂O₅.

Por consiguiente, son objeto de la invención baños galvánicos acuosos alcalinos de zinc, que como agentes de formación de complejos contienen sales de metales alcalinos de los productos de reacción de ácido fosfórico o de ácido polifosfórico con compuestos de la fórmula general I antes mencionada, así como eventualmente agentes abrillantadores habituales y otros agentes auxiliares de galvanización.

Los compuestos de la fórmula general I pueden ser obtenidos de modo conocido de por sí, por reacción de 2 has-

1 ta aproximadamente 13 moles de óxido de etileno con 1 mol
de una alcoholen-diamina o -poliamina, tal como por ejem-
plo etilendiamina, propilendiamina, N-metilpropilendiamina,
N-metildipropilentriamina, dietilentriamina, trietilentetra-
5 mina, o una mezcla de tales alcoholenaminas. Los compues-
tos de la fórmula I resultan por lo general como aceites;
para la reacción posterior con ácido fosfórico o polifosfó-
rico pueden utilizarse directamente en esta forma, sin puri-
ficación adicional.

10 La reacción de alcoholes con ácido polifosfóri-
co es conocida desde hace tiempo (véase Houben-Weyl, Metho-
den der organischen Chemie, volumen XII/2, página 147); és-
ta conduce predominantemente a monoésteres de ácido fosfó-
rico. Para la preparación de los agentes de formación de
15 complejos a utilizar según la invención se procede conve-
nientemente disponiendo previamente la cantidad de ácido
polifosfórico necesaria para la reacción, y después, con
agitación, vertiendo lentamente el compuesto de la fórmula
I, de forma que la temperatura se ajuste a aproximadamente
20 200 hasta 280°C, de preferencia 200 hasta 250°C. En lugar
de ácido polifosfórico se puede partir también en la reac-
ción de una mezcla de ácido fosfórico y de pentóxido de fós-
foro, que entonces se deshidrata primero a temperaturas por
encima de 200°C y después de ello se hace reaccionar ulte-
25 riormente con los compuestos de la fórmula I. Después del

1 término de la reacción, la mezcla se deja enfriar y es mez-
clada, convenientemente a aproximadamente 100 a 130°C, con
agua caliente. En el caso de la utilización de una canti-
5 dad de agua de doble a triple, referida al producto de reac-
ción, se obtiene así una solución acuosa del producto de
reacción. Esta puede ser utilizada directamente, o también
después de neutralización con un hidróxido de metal alcali-
lino, para los fines de la invención como agente de forma-
ción de complejos en baños galvánicos de zinc. En caso de-
10 seado, se puede llevar a cabo una separación del fosfato
sódico formado en la reacción y subsiguiente neutralización,
que en el caso de un reposo prolongado se separa por cris-
talización de la solución del producto de reacción.

Para la preparación de los productos de reacción
15 a partir de ácido fosfórico y de los compuestos de la fór-
mula general I, convenientemente se dispone previamente tam-
bién el ácido fosfórico y, con agitación, se añade lentamen-
te el oxietilato de alcoholenpoliamina de la fórmula gene-
ral I. A partir de la mezcla de reacción se elimina por
20 destilación el agua procedente del ácido fosfórico y el agua
formada en la esterificación, por destilación a temperatura
creciente, primero a presión normal y después a presión re-
ducida. La destilación del agua exige varias horas, y se
realiza por lo general hasta una temperatura final de la
25 mezcla de 140 a 170°C. Después de ello el producto de reac-

1 ción se diluye, convenientemente con agua caliente, y eventual-
2 tualmente se neutraliza con un hidróxido de metal alcali-
3 no.

4 Para una mejor manipulación para el empleo como
5 agente de formación de complejos en baños galvánicos de zinc
6 según la invención, los productos de la reacción de ácido
7 fosfórico o polifosfórico con compuestos de la fórmula ge-
8 neral I se diluyen convenientemente con agua hasta que re-
9 sulta un ajuste líquido de aproximadamente 30 a 60 por cien-
10 to en peso. Para la preparación de los baños galvánicos
11 de zinc pasan a utilizarse los agentes de formación de com-
12 plexos según la invención, en cantidades desde aproximada-
13 mente 1 hasta 10 gramos, de preferencia de 2 a 6 gramos,
14 por litro de baño de galvanización.

15 Los baños galvánicos de zinc según la invención
16 contienen por lo demás las cantidades habituales de aproxi-
17 madamente 5 a 30 gramos, de preferencia 8 a 12 gramos, de
18 óxido de zinc, así como aproximadamente 70 a 250 gramos, en
19 especial 90 a 120 gramos, de hidróxido de metal alcalino,
20 preferentemente de hidróxido de sodio. Los baños de galva-
21 nización pueden contener además los agentes abrillantadores
22 habituales, agentes de estabilización, así como eventual-
23 mente agentes humectantes y otras sustancias auxiliares.

24 Los agentes de formación de complejos según la
25 invención poseen una excelente compatibilidad con los agen-

1 tes abrillantadores habitualmente utilizados en los baños
galvánicos de cianuro y zinc. Tales agentes abrillantado-
res, que la mayoría de las veces pasan a utilizarse en can-
tidades de aproximadamente 0,01 a 2,0 gramos, en especial
5 0,05 a 0,5 gramos por litro, son, entre otros aldehidos o
cetonas, tales como por ejemplo anisaldehido, aldehido sali-
cílico, vainillina, benzaldehidos, piperonal, o bien ciclo-
hexanona o heliotropina. Ocasionalmente pasan a emplearse
también compuestos formadores de complejos de bisulfito o
10 bases de Schiff de los aldehidos. Otros agentes abrillan-
tadores conocidos son resinas de tiourea y formaldehido,
tales como los productos descritos en la memoria de paten-
te francesa número 1 503 205. Con frecuencia los agentes
abrillantadores pasan a utilizarse conjuntamente con coloi-
15 des, tales como gelatina, cola, dextrina, caramelo (color
de azúcar) o poli(alcohol vinílico), que simultáneamente
actúan también como agentes de despolarización.

El zincado galvánico con utilización de los baños
galvánicos según la invención se realiza por lo demás en
20 las condiciones habituales en el caso de baños de zinc cia-
nurados, es decir, a temperaturas del baño de aproximadamen-
te 18 a 35°C, con una tensión de aproximadamente 2 a 10 vol-
tios y con densidades de corriente de aproximadamente 1 a
10 amperios/dm². El zincado puede ser llevado a cabo con
25 o sin movimiento del baño. El tratamiento previo de los

1 artículos a zincar, tales como decapado y desengrasado, así
como también el tratamiento posterior de los recubrimientos
de zinc por inmersión breve en ácidos oxidantes, o en espe-
cial en baños de ácido crómico, puede realizarse de modo
5 habitual.

Los zincados obtenidos con los baños galvánicos
de zinc según la invención, con un contenido de productos
de reacción de ácido fosfórico o de ácido polifosfórico con
compuestos de la fórmula general I, manifiestan un compor-
10 tamiento muy favorable en el tratamiento posterior de pasi-
vación en el baño de ácido crómico. En este tratamiento
posterior no aparece ninguna coloración oscura desventajo-
sa ni ningún amarilleamiento del recubrimiento de zinc, co-
mo han sido observados en el caso de la utilización de otros
15 agentes de formación de complejos no cianurados. Este com-
portamiento favorable de los agentes de formación de comple-
jos según la invención, así como su escasa concentración de
utilización, representan considerables ventajas técnicas en
el zincado galvánico con baños no cianurados.

20

Ejemplo 1

a) Preparación del éster de ácido fosfórico

100 gramos de ácido polifosfórico (84 % de P_2O_5) se mezclan
25 con agitación, durante 30 minutos, con 100 gramos de un pro-

1 ducto de reacción de 4 moles de óxido de etileno con 1 mol
de etilendiamina. En este caso la adición de la etilendia-
mina oxietilada se dosifica de modo tal que la temperatura
no sobrepase de 230°C. Después se deja enfriar la mezcla
5 de reacción a 110°C, y se añaden con agitación 280 gramos
de agua, de 90 a 95°C. Se obtiene una solución acuosa del
producto de reacción, que se neutraliza por adición de 45
gramos de hidróxido de sodio en polvo. Se obtiene una so-
lución al 40 por ciento del producto de reacción.

10

b) Se prepara un baño acuoso de galvanización, que contiene
en un litro

10 gramos de óxido de zinc puro,

100 gramos de hidróxido de sodio y

15 8 cm³ de la solución del éster de ácido fosfóri-
co, cuya preparación se ha descrito en a).

Con este baño se lleva a cabo un chapado con zinc en una
celda de Hull, a una temperatura de 20 a 30°C y a 2 ampe-
rios, correspondientemente a una densidad de corriente de
20 2 a 10 amperios/ dm² durante 10 minutos. Se obtiene un de-
pósito opaco, firmemente adherente, que no desprende pol-
vo.

25

1 Ejemplo 2

a) Preparación del éster de ácido fosfórico

Según el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 a) se hacen reaccionar 100 gramos de ácido polifosfórico (84 % de P_2O_5) con 100 gramos de un compuesto de reacción por adición de 3 moles de óxido de etileno con 1 mol de dietilentríamina, se diluye y se neutraliza con hidróxido de sodio.

10 b) En una celda de Hull se realiza un chapado con zinc con un baño de galvanización, que contiene por litro

10 gramos de óxido de zinc puro,

100 gramos de hidróxido de sodio y

15 8 cm³ de la solución al 40 por ciento del éster de ácido fosfórico, obtenida según los datos de a),

a una temperatura de 20 a 30°C y con una intensidad de corriente de 2 amperios, correspondientemente a una densidad de corriente de 2 a 10 amperios/dm².

20 Después de 10 minutos se obtiene un depósito opaco, uniforme y firmemente adherente, que no desprende polvo, que por el lado de la baja densidad de corriente aparece brillante, y que se puede pasivar sin descoloración en el baño de ácido crómico.

25

1 Ejemplo 3

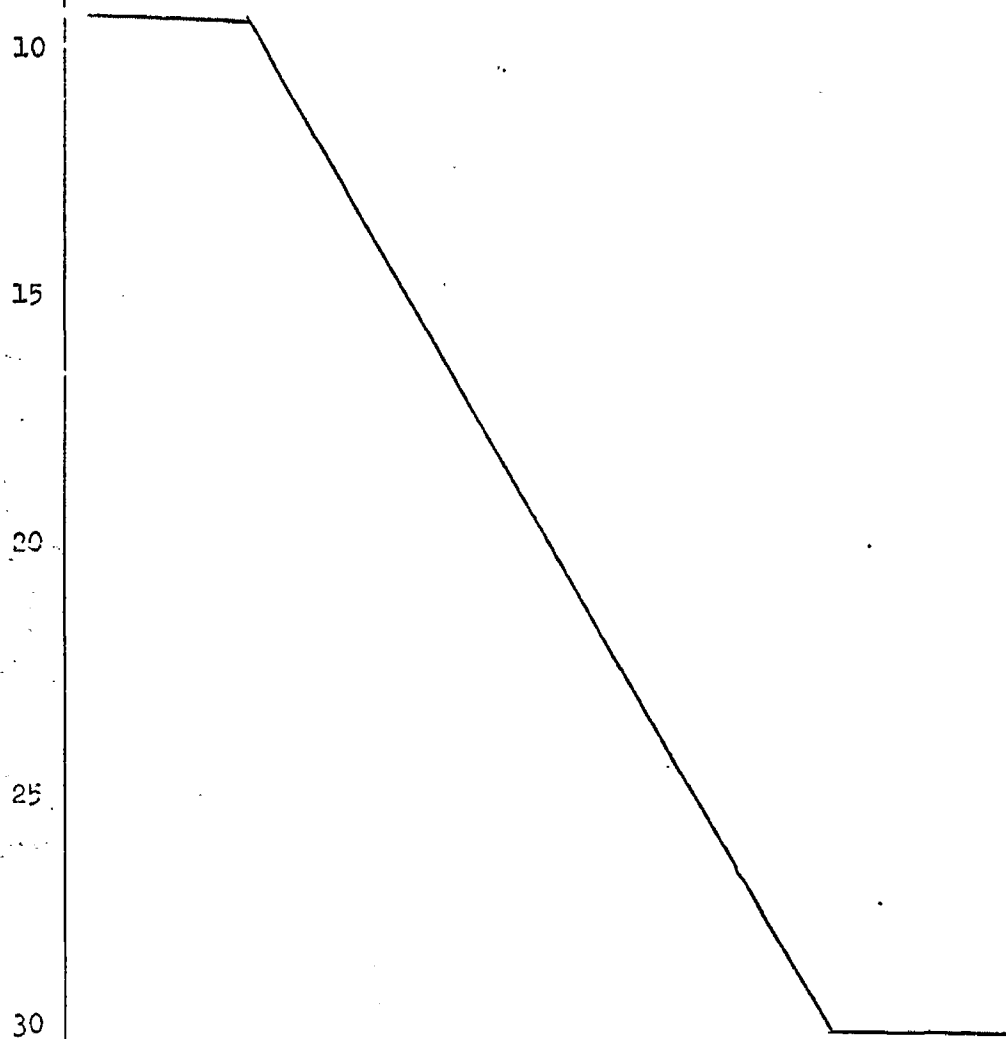
a) Preparación del éster de ácido fosfórico

490 gramos de un ácido fosfórico al 75 por ciento se mez-
5 clan con agitación durante 30 minutos con 150 gramos de un
producto de reacción de 3 moles de óxido de etileno con 1
mol de dietilentriamina. La adición del oxietilato de die-
tilentriamina se ajusta en tal caso de modo que no se sobre-
pase una temperatura de 100°C. Después de ello, se separa
10 por destilación el agua contenida en la mezcla y el agua
formada en la reacción de esterificación, con elevación
paulatina de la temperatura hasta 150°C, primero durante
7 horas a presión normal y después de ello durante 12 horas
bajo presión reducida. El producto de reacción se enfría
15 a 100°C y se diluye después con agua a una concentración de
40 por ciento en peso.

b) En una celda de Hull se realiza un chapado con zinc con
un baño acuoso de galvanización que contiene por litro

20 10 gramos de óxido de zinc puro,
100 gramos de hidróxido de sodio,
0,05 gramos de poli(alcohol vinílico)
0,08 gramos de un complejo de anisaldehído y bi-
sulfito,
25 10 cm³ de la solución del éster de ácido fosfóri-

- 1 co obtenida según los datos de a),
con una intensidad de corriente de 2 amperios, correspondientemente a una densidad de corriente de 2 a 10 amperios/dm², a una temperatura de 20 a 30°C, durante 10 minutos.
- 5 Se obtiene en toda la superficie de electrolisis un depósito de zinc brillante, firmemente adherente, que no desprende polvo, que se puede pasivar bien y sin alteración de color por inmersión en un baño de ácido crómico.



1

REIVINDICACIONES

5

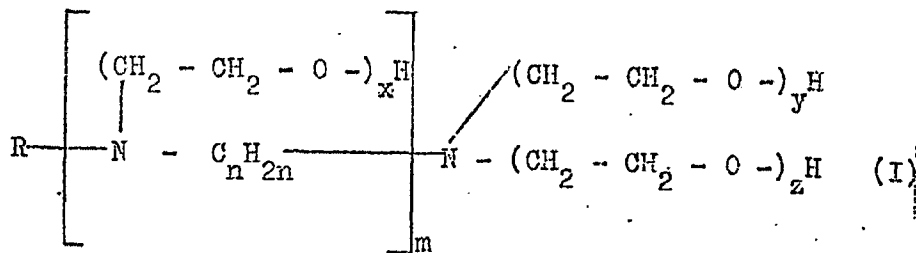
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para el zincado galvánico a partir de baños alcalinos de zinc, exentos de cianuros, caracterizado porque los objetos a zincar, previamente tratados de manera usual, se introducen en un baño de galvanización que contiene, como agente de formación de complejos, de 1 a 10 g/l de un producto de reacción de ácido fosfórico o de ácido polifosfórico con compuestos de la fórmula general I

15

20



25

en la que R significa metilo, etilo, hidroxietilo o hidró-

1 geno, n significa 2 a 4, de preferencia 2 ó 3, m significa 1 a 5, de preferencia 1 a 3, x e y significan 1 ó 2, de preferencia 1, y z significa cero o 1; y el zincado se lleva a cabo con o sin movimiento del baño.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque estos baños contienen, como agentes de formación de complejos y como agentes igualadores, productos de reacción de ácido fosfórico o de ácido polifosfórico con compuestos de la fórmula I según la reivindicación 1ª, en la proporción de 0,2 a 1,0 moles de ácido fosfórico o de ácido polifosfórico, calculado como P_2O_5 , por equivalente de OH del compuesto de la fórmula I.

10 3ª.- PROCEDIMIENTO PARA EL ZINCADO GALVANICO A PARTIR DE BAÑOS ALCALINOS DE ZINC, EXENTOS DE CIANUROS.

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

Esto Memoria consta de CATORCE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUN. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poderes



25

120678

VAL