



ESPAÑA

20 ENE. 1979

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

PATENTE DE INVENCION

11	NUMERO	472.577	10	A1
21	ES			
22	FECHA DE PRESENTACION	16-8-1978		

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	825.402		17-8-1977		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 25D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DEPOSITOS DE GALVANOPLASTIA DE CINC DE LUSTROSOS A BRILLANTES"

71	SOLICITANTE (S)
	M&T CHEMICALS INC. (M&T Case 1232)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	22 Gate House Road, Stamford, Connecticut 06902, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
	Donald Alan Arcilesi

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.656)

JSA

POOR QUALITY

1 La presente invención se refiere a la deposi-
ción electrolítica de cinc brillante a partir de un elec-
trolito ácido. Más en particular, la invención se refie-
re a unas composiciones mejoradas de baño para chapado con
5 cinc, a métodos para usar y preparar tales composiciones
de baño, y a superficies mejoradas que tienen sobre ellas
depósitos de galvanoplastia de cinc brillante.

Fundamentos de la invención

10 La aprobación y el cumplimiento de diversas le-
yes de protección del ambiente, especialmente las desti-
nadas a mejorar la calidad del agua, han hecho deseable
que se reduzca significativamente o se elimine la descar-
ga de cianuros, fosfatos y un cierto número de iones me-
tálicos en los efluentes de instalaciones de galvanoplas-
15 tia. Como resultado, se han buscado procedimientos para
chapado con cinc brillante no contaminadores, como alter-
nativas a los baños clásicos de cianuro de cinc.

20 Las soluciones alcalinas que contienen compues-
tos complejos de cinc y pirofosfatos de metal alcalino
han sido propuestas como sustituto de los baños de cianu-
ro y procedimientos de cianuro para la galvanoplastia de
cinc brillante. Sin embargo, la galvanoplastia de cinc
usando un baño de pirofosfato puede dar una cobertura re-
lativamente pobre de baja densidad de corriente, formación
25 de esporas, rugosidad, brillo insuficiente, y depósitos
relativamente no uniformes. Además, la pasivación de los
ánodos puede producir precipitados indeseables, que a su
vez pueden obturar los sistemas de filtro y a veces tie-
nen como resultado una operación intermitente, exigida
30 por frecuentes cambios de los medios de filtro.

1 El uso de fosfatos puede producir también problemas de eliminación de residuos, dado que los fosfatos no se eliminan fácilmente, y pueden favorecer el crecimiento de vida vegetal acuática indeseable si se descargan a corrientes. Estas desventajas de eliminación limitan más la aceptación de las composiciones de baño de revestimiento con cinc a base de pirofosfato, en aplicaciones industriales.

5
10 Los baños de chapado con cinc con cincato, sin cianuro, también han sido propuestos como sustitutos de los sistemas que contienen cinc. Sin embargo, el intervalo de densidad de corriente para chapado brillante, de estos baños, es muy limitado, haciendo difícil, si no imposible, el chapado de artículos de forma compleja. Dado que la adición de cianuro a estos baños con cincato, sin cianuro, mejora mucho el intervalo de densidad de corriente de chapado brillante de los depósitos, los aplicadores de chapados tienden a añadir cianuros a sus sistemas de cincato, eliminando así la característica del baño original de no tener cianuro.

15
20 Los baños de chapado con cinc muy ácidos han sido conocidos durante algún tiempo, y tales baños están exentos de cianuro. Estos sistemas no producen depósitos decorativos brillantes (en el uso corrientemente aceptado de la palabra "brillante"), tienen una cobertura extremadamente pobre de baja densidad de corriente, y hallan su principal aplicación en el chapado en fajas de acero en alambre y chapa, usando intervalos de densidad de corriente muy alta pero estrechos. Así, no son adecuados para chapar objetos de forma compleja, o para aplicación nor-

1 mal decorativa o inoxidable.

5 Se han empleado baños neutros, débilmente alcalinos o débilmente ácidos para chapado con cinc, sin cianuro, que contienen grandes cantidades de agentes tampón y formadores de complejo para estabilizar el pH y solubilizar los iones cinc, a los valores de pH implicados, para superar las objeciones al uso de procedimientos de chapado con cinc basados en cianuro.

10 Para mejorar y aumentar el brillo, lustre y poder de deposición de los depósitos de cinc a partir de estos baños, se usan generalmente como abrillantadores ciertos compuestos orgánicos aromáticos de carbonilo.

15 Estos abrillantadores proporcionan depósitos de cinc bastante satisfactorios, pero los depósitos tienden a ser mate en las regiones de baja densidad de corriente, y tienen una solubilidad limitada en electrolitos de cinc débilmente ácidos.

Descripción detallada

20 La presente invención se refiere a un método para producir depósitos de cinc brillante por galvanoplastia, en amplia gama de densidad de corriente, que comprende pasar corriente desde un ánodo de cinc a un cátodo metálico, durante un tiempo suficiente para depositar un depósito de cinc brillante, por galvanoplastia, sobre dicho

25 cátodo; pasando la corriente a través de una composición de baño ácido acuoso que contiene al menos un compuesto de cinc que proporciona cationes cinc para galvanoplastia de cinc, estando dicho compuesto de cinc elegido del grupo que consta de sulfato de cinc, cloruro de cinc y sulfamato de cinc; con aniones cloruro añadidos como sales

30

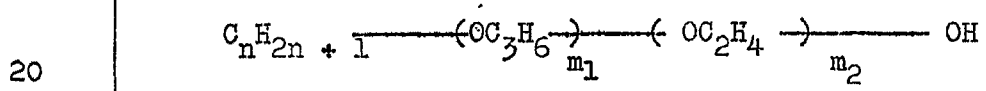
R 1

1 de cationes compatibles con el baño, en ausencia de agentes formadores de complejo o quelato de naturaleza orgánica; y conteniendo como aditivos coadyuvantes al menos un poli(alcoholpropoxietoxi-éter), al menos un sulfonato aromático como agente dispersante o emulgente, y al menos un compuesto aromático de carbonilo.

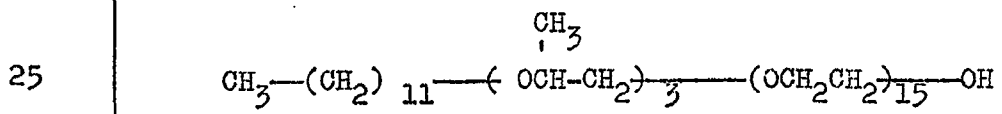
5 Los abrillantadores con soporte de poli(alcohol propoxietoxi-éter) de la presente invención proporcionan un grado de lustre y ductilidad tan alto, cuando se usan con abrillantadores auxiliares y abrillantadores primarios, que las sales amónicas son completamente innecesarias.

10 Los depósitos de cinc de la presente invención son de lustrosos a brillantes, lisos, relativamente dúctiles, con bajas tensiones internas, y tienen poca tendencia al manchado y buena receptividad a los revestimientos de conversión.

Los abrillantadores de soporte del tipo general:



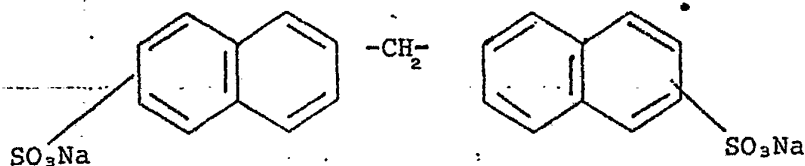
donde n = 6 a 14, m₁ = 1 a 6, y m₂ = 10 a 20
ejemplificados por el alcohol laurílico propoxilado etoxilado (pm 1020), que tiene la estructura siguiente:



dan resultados superiores cuando se usan en combinación con abrillantadores auxiliares tales como los productos de condensación de ácido naftalensulfónico y formalina, p. ej.:

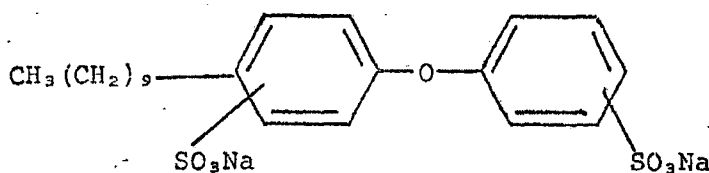
30

1



5

o sulfonatos de éter alcohólico aromático, tal como di-sulfonato sódico de éter n-decildifenílico:



10

y abrillantadores primarios aromáticos carbonílicos del tipo general $RCH = \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - R_1$, donde R_1 es un radical alcohólico

15

de 1 a 3 átomos y R es un radical aromático o heteroaromático, que puede estar sin sustituir o llevar sustituyentes tales como $-OH$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, $-OCH_2O-$, $-OC_2H_5OH$, $-COOH$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-N(C_nH_{2n+1})_2$ donde n es 1 a 6, $-N(CH_2CH_2OH)_2$, etc.

20

La superioridad de este procedimiento se puede ilustrar comparando los ejemplos de la presente invención con los obtenidos con abrillantadores soporte de la técnica anterior.

25

Los abrillantadores soporte de la presente invención también actúan como agentes de solubilización de los agentes abrillantadores, tales como benzalacetona, que normalmente serían difíciles de disolver en el electrolito del siguiente Ejemplo nº 1, permitiendo además el uso de altas concentraciones de estos aditivos en el electrolito, sin efecto perjudicial.

30

EJEMPLOS

Los ejemplos de cinc ácido de la presente inven-

1 ción se prepararon como sigue:

Electrolito de cinc ácido

Primero se llenó un recipiente de mezcla, hasta la mitad del volumen final deseado, con agua destilada.

5 Luego se mezcló con el agua un compuesto de cinc, tal como cloruro de cinc, para que actuase como fuente de iones metálicos para la subsiguiente galvanoplastia.

10 Luego se añadió a la mezcla anterior una sal de metal alcalino, tal como cloruro potásico, para proporcionar alta conductividad eléctrica al electrolito durante la subsiguiente galvanoplastia.

15 Luego se añadió a la mezcla anterior un agente tampón, tal como ácido bórico, de manera que el pH del electrolito final se pudiera mantener finalmente con facilidad entre aproximadamente 5 y 6. El pH se debe mantener entre aproximadamente 5 y 6 porque a medida que el pH cae por debajo de aproximadamente 5 se empiezan a disolver excesivamente los ánodos de cinc, y a un pH de aproximadamente 20 6 se forma hidróxido de cinc y se separa del electrolito por precipitación. Se debe observar que a medida que se electroliza el baño el pH aumentará lentamente. Se puede disminuir añadiendo ácido clorhídrico concentrado. Si es necesario elevar el pH, se puede elevar añadiendo 25 una solución de hidróxido sódico.

Tras haber mezclado entre ellos el compuesto de cinc, la sal conductora y el agente tampón, la mezcla se lleva a su volumen final, y después de estar disueltos todos los constituyentes se filtra la mezcla. Esta mezcla 30 filtrada es un electrolito de cinc ácido, sin aditivos de

1 refinación de grano.

Agentes ácidos de refinación de grano de cinc

Al electrolito ácido de cinc se añaden aditivos de refinación de grano en el siguiente orden:

5 Primero se añaden los abrillantadores soporte al electrolito, que se mezcla hasta que se disuelven. Los abrillantadores soporte de la presente invención no solo producen refinación de grano primaria, sino que también ayudan a solubilizar los subsiguientes abrillantadores primarios, que normalmente tendrían poca solubilidad en un electrolito ácido de cinc.

10 Después, los abrillantadores auxiliares que producen refinación de grano secundaria, y también ayudan a solubilizar subsiguientes abrillantadores primarios, se añaden al electrolito, que se mezcla hasta que se disuelven.

15 Finalmente, los abrillantadores primarios que producen refinación de grano terciaria - es decir, estos compuestos pueden producir sinérgicamente un grado de brillo muy alto -, en combinación con los otros componentes del sistema, se añaden al electrolito, que se mezcla hasta que se disuelven.

Chapado

25 Los ejemplos de la invención se evaluaron en cubas Hull de 267 ml, y en cubas de chapado rectangulares de 4 litros, como sigue:

ENSAYOS EN CUBAS HULL

Los ensayos en cubas Hull se efectuaron bajo condiciones que se describen como sigue:

30 Un panel de acero o latón pulido se inscribió

1 con una sola pasada horizontal de esmeril de grano 4/0,
dando una anchura de banda de aproximadamente 1 cm, a una
distancia de aproximadamente 2,5 cm de la parte inferior
del panel. Tras limpiar adecuadamente el panel, se chapó
5 en una cuba Hull de 267 ml, con corriente de cuba de 2 am-
perios, durante 5 minutos, a una temperatura de 20°C, usan-
do agitación magnética y una chapa de cinc de pureza mayor
que 99,99 como ánodo.

CUBA DE CHAPADO DE 4 LITROS

10 Los ensayos en cuba de chapado de 4 litros se
efectuaron bajo las siguientes condiciones:

Cuba de chapado - sección recta rectangular de
5 litros (13 cm x 15 cm), hecha de Pyrex.

15 Volumen de solución - 4 litros, dando una pro-
fundidad de solución, en ausencia de ánodo, de aproxima-
damente 20,5 cm.

Temperatura - -7°C (mantenida sumergiendo la cu-
ba en un baño de agua controlado termostáticamente).

Agitación - aire burbujeado.

20 Anodo - bolas de cinc de pureza mayor que 99,99,
de 5 cm de diámetro, atadas por alambre de titanio - 5 bo-
las por cuba.

25 Cátodo - tira de latón (2,54 cm x 20,3 cm x
0,071 cm) bruñida y pulida por un lado y sumergida hasta
una profundidad de aproximadamente 17,8 cm - curva hori-
zontal 2,54 cm de la parte inferior y los siguientes 2,54
cm doblados para dar un ángulo interior, en el lado pulido
del cátodo, de aproximadamente 45° - lado pulido enfrenta-
do al ánodo a una distancia aproximada de 10,2 cm, e ins-
crito verticalmente en el centro con una banda de 1 cm de
30

1 anchura, de una sola pasada de rayado de papel esmeril grano 4/0.

Corriente de cuba - 2,0 a 5,0 amperios.

Tiempo - 5 minutos a 8 horas por día.

5 Algunos depósitos se chaparon durante 5 a 15 minutos, para dar los espesores de cinc normalmente utilizados (5,1 a 12,7 micras), mientras que otros depósitos se chaparon durante tanto como 7 a 8 horas, para observar las propiedades físicas tales como ductilidad, resistencia a la tracción, etc, y para proporcionar electrolisis suficiente para agotar algunos de los aditivos orgánicos.

10

CONDICIONES GENERALES DE FUNCIONAMIENTO

Las densidades de corriente catódica pueden estar comprendidas entre aproximadamente 0,1 y 5,0 amperios por decímetro cuadrado (A/dm^2) dependiendo de que el chapado se haga en barriles o en bandejas, y de factores tales como la concentración de cinc metal en el baño, sales conductoras, tampones, etc, y del grado de agitación del cátodo. Las densidades de corriente anódica también pueden estar comprendidas entre aproximadamente 0,5 y 3,0 A/dm^2 , dependiendo de las concentraciones de ingredientes en el baño, grado de circulación de solución alrededor de los ánodos, etc.

15

20

La temperatura de funcionamiento de los baños son las temperaturas ambiente, comprendidas entre aproximadamente 15 y 40°C. La agitación es del tipo de varilla de cátodo móvil, o implicando uso de aire.

25

Los ánodos consisten generalmente en cinc de pureza mayor que 99,99, que se pueden sumergir en el baño de chapado en cestos hechos de un metal inerte tal como

30

1 titanio, o que se pueden suspender en el baño mediante ganchos que cuelgan de la barra del ánodo, hechos de un metal inerte tal como titanio.

5 Los baños de chapado se pueden usar para fines de chapado en bandeja o barril. Los metales base generalmente chapados son metales féreos tales como acero o fundición de hierro, a chapar con cinc para protección contra la oxidación por un mecanismo de protección catódica, y también para proporcionar un atractivo visual decorativo.

10 Para reforzar más la acción protectora del cinc, el cinc se puede someter, tras chapado, a un tratamiento de revestimiento de conversión, generalmente por inmersión o acción, electrolítica anódica, en baños que contienen cromo hexavalente, catalizadores, aceleradores, etc. El tratamiento de revestimiento de conversión puede reforzar el

15 lustre del cinc, según se ha chapado, por acción química o de pulido electrolítico, así como proporcionar una película de revestimiento de conversión consistente en una mezcla de compuestos de Cr VI, Cr III y Zn, de color comprendido entre irisado muy ligero a azul, a amarillo irisado a pardo oliva, etc. Los revestimientos más intensamente coloreados son más gruesos, y pueden proporcionar mejor protección contra la corrosión en atmósferas salinas húmedas.

20 Para reforzar más la acción protectora, usualmente en las películas más transparentes, de color más claro, se pueden aplicar revestimientos de laca, secados al aire o cocidos. A algunos de los revestimientos de conversión más delgados, de color más claro, se puede aplicar un color más intenso y variado por inmersión en soluciones de colorantes adecuados, para dar una gama de colores de negro

25

30

1 azabache puro a pastel, que luego puede estar seguido por
 revestimientos de laca para aplicar protección contra la
 abrasión, manchado por dedos, etc, en el uso.

5 Durante la operación de chapado es deseable man-
 tener los contaminantes metálicos a niveles de concentra-
 ción muy bajos, para asegurar un depósito de cinc de gal-
 vanoplastia brillante. Tal contaminación por iones metá-
 licos (tales como cadmio, cobre, hierro y plomo) se puede
 reducir o eliminar por métodos usuales de purificación.

10 Otros tipos de contaminantes (tales como contaminantes
 orgánicos) también se pueden eliminar o reducir por cir-
 culación de la solución de galvanoplastia con cinc a tra-
 vés de medios de filtración adecuados, tales como carbono
 activado o tipos de medios de intercambio de iones o ab-
 15 sorción.

Los siguientes ejemplos se presentan para mejor
 comprensión del funcionamiento de la invención, y no se
 deben considerar como limitativos de su ámbito.

EJEMPLO I

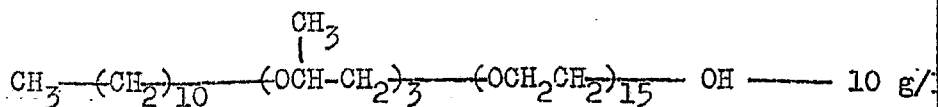
20 Se preparó un baño ácido de cinc que tenía la
 siguiente composición:

ZnCl₂ ————— 100 g/l

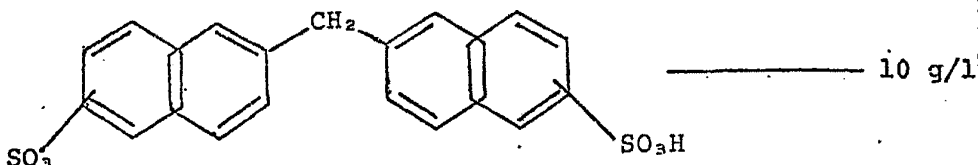
KCl ————— 200 g/l

H₃BO₃ ————— 20 g/l

25



30



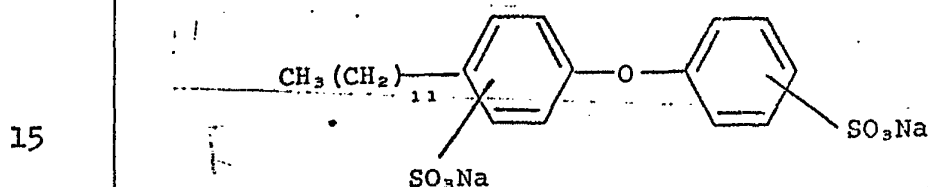


pH: ajustado a 5,5

5 Los cátodos doblados o paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del ejemplo nº 1, son brillantes y dúctiles en densidades de corriente comprendidas entre aproximadamente 0 y 20 A/dm².

EJEMPLO II

10 Igual que en el ejemplo nº 1, pero en vez del abrillantador auxiliar del ejemplo nº 1 se usaron 10 g/l del siguiente abrillantador auxiliar:



20 Los cátodos doblados o paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del ejemplo nº 2 son brillantes y dúctiles en densidades de corriente comprendidas entre aproximadamente 0 y 20 A/dm².

EJEMPLO III

25 Igual que en el ejemplo nº 1, excepto en que se usaron 5 g/l del abrillantador auxiliar del ejemplo nº 1, además de 5 g/l del abrillantador auxiliar del ejemplo nº 2.

30 Los cátodos doblados o paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del ejemplo nº 3 son desusadamente brillantes y uniformes, así como dúctiles, en densidades de corriente comprendidas entre aproximadamente 0 y 20 A/dm².

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 obtener depósitos de galvanoplastia de cinc de lustrosos a brillantes, que comprenden de pasar corriente de un ánodo de cinc a un cátodo metálico, durante un período de tiempo suficiente para depositar un depósito de galvanoplastia de cinc de lustroso a brillante sobre dicho cátodo, pasando la corriente a través de una composición de baño acuoso ácido que contiene al menos un compuesto de cinc que proporcione cationes cinc para galvanoplastia de cinc, estando elegido dicho compuesto de cinc del grupo que consta de sulfato de cinc, cloruro de cinc y sulfamato de cinc; con adición de aniones cloruro como sales de cationes compatibles con el baño, excepto amonio; en ausencia de agentes formadores de complejo o quelato de naturaleza orgánica; y conteniendo como aditivos coadyuvantes al menos un poli(alcoholpropoxietoxi-éter), al menos un sulfonato aromático como agente emulgente, y al menos un compuesto aromático de carbonilo.

15

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde al menos un compuesto de cinc se elige de sulfato de cinc, cloruro de cinc y mezclas de ellos.

30

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho compuesto de cinc es sulfamato de cinc.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 donde dicho poli(propoxietoxi-éter) presenta la fórmula:



donde n es un entero de 6 a 14, m₁ es un entero de 1 a 6
y m₂ es un entero de 10 a 20.

5 5a.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DEPOSITOS DE GALVANOPLASTIA DE CINC DE LUSTROSOS A BRILLANTES".

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

10 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 04. SEI. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

JAC

28088