

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria anexa.

5 MAR. 1979

NUMERO	475.680
FECHA DE PRESENTACION	4-12-1978

AI

PATENTE DE INVENCION

PRIORITYS:		
81 NUMERO	82 FECHA	83 PAIS
857.881	6-12-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DEPOSITOS ELECTROLITICOS DE CINC LUSTROSO A BRILLANTE"

71 SOLICITANTE (S)

M&T CHEMICALS INC.

(M&T Case 1244)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22 Gate House, Stamford, Connecticut 06902, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Donald Alan Arcilesi

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

(P-70.507)

jga

1 Breve descripción

5 La presente invención se refiere a la deposición
electrolítica de cinc brillante a partir de un electrolito
ácido. Más en particular, la invención se refiere a compo-
siciones perfeccionadas de baño de revestimiento con cinc,
a métodos para usar y preparar tales composiciones de baño,
y a superficies perfeccionadas que tienen depósitos elec-
trolíticos de cinc brillante sobre ellas.

10 Fundamentos de la invención

15 La aprobación e imposición de diversas leyes de
protección del ambiente, especialmente aquellas destinadas
a perfeccionar la calidad del agua, ha hecho deseable que
se reduzcan significativamente o se eliminen las descargas
de cianuros, fosfatos y un cierto número de iones metáli-
cos, de los efluentes de las instalaciones de galvanoplas-
tia. Como resultado, se han buscado procedimientos no con-
taminadores para revestimiento con cinc brillante, como
alternativas a los baños clásicos de cianuro de cinc.

20 Se han propuesto soluciones alcalinas que con-
tienen compuestos complejos de cinc y pirofosfatos de metal
alcalino, como sustituto de los baños de cianuro y proce-
dimientos con cianuro para galvanoplastia de cinc brillan-
te. Sin embargo, la galvanoplastia de cinc usando un baño
25 de pirofosfato puede dar una cobertura relativamente mala
a baja densidad de corriente, formación de esporas, rugosi-
dad, brillo insuficiente, y depósitos relativamente no uni-
formes. Además, la pasivación de los ánodos puede producir
precipitados indeseables, que a su vez pueden obturar los
30 sistemas de filtro y a veces tienen como resultado un fun-

1 cionamiento intermitente, exigido por cambios frecuentes de los medios filtrantes.

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

10 También se han propuesto baños de revestimiento con cinc con cincato, sin cianuro, como sustitutos de los sistemas que contienen cianuro. Sin embargo, el intervalo de densidad de corriente para revestimiento brillante, con estos baños, es muy limitado, haciendo difícil, si no imposible, el revestimiento de artículos de forma compleja. Dado que la adición de cianuro a estos baños de cincato sin cianuro perfecciona mucho el intervalo de densidad de corriente para revestimiento brillante de los depósitos, los industriales tienden a añadir cianuros a sus sistemas de cincato, anulando así la característica de no tener cianuros del baño original.

15 Los baños de revestimiento 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 actualmente aceptado de la palabra "brillante"), tienen una cobertura extremadamente pobre a baja densidad de corriente, y hallan su principal aplicación en el revestimiento en tren de fleje de acero para alambre y chapa, usando intervalos de densidad

1 de corriente muy altos pero estrechos. Así, no son adecuados para revestir objetos de forma compleja ni para aplicación normal decorativa o antioxidante.

5 Para superar las objeciones al uso de procedimientos de revestimiento con cinc a base de cianuro, se han empleado baños de revestimiento con cinc, sin cianuro, neutros, débilmente alcalinos o débilmente ácidos, que contienen grandes cantidades de agentes tampón y formadores de complejos para estabilizar el pH y solubilizar los iones
10 cinc a los valores de pH implicados.

Para perfeccionar y aumentar el brillo, lustre y poder de deposición de depósitos de cinc a partir de estos baños, generalmente se usan 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.

20

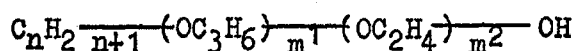
Descripción detallada

La presente invención se refiere a un método para producir depósitos electrolíticos de cinc brillante, en amplio intervalo de densidad de corriente, que comprende pasar corriente desde un ánodo de cinc a un cátodo metálico durante un periodo de tiempo suficiente para depositar un depósito electrolítico de cinc brillante sobre dicho cátodo, pasando la corriente a través de una composición de
25 baño acuoso ácido que contiene al menos un compuesto de cinc que proporciona cationes cinc para galvanoplastia de
30

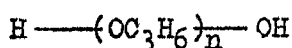
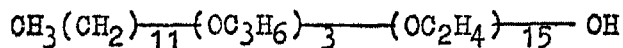
11128

1 cinc, y que contiene como aditivos cooperadores al menos
 un poliéter sustituido o no sustituido soluble en el baño,
 al menos un ácido alifático insaturado que contiene un gru
 5 po aromático o heteroaromático, y al menos un compuesto
 heterocíclico con nitrógeno aromático.

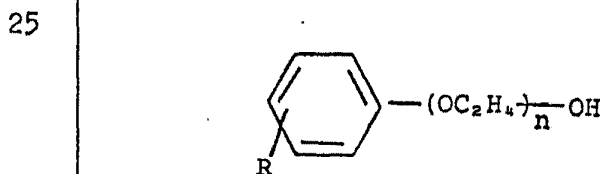
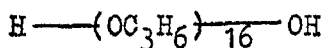
Entre los poliéteres solubles en el baño, de la
 presente invención, que se pueden usar en cantidades de
 aproximadamente 1 a 50 g/l (de preferencia aproximadamente
 2 a 20 g/l), se incluyen poliéteres de los siguientes ti-
 10 pos generales:



donde $n = 6$ a 14 , $m_1 = 1$ a 6 , $m_2 = 10$ a 20 , ejemplificados
 por el alcohol láurico propoxilado etoxilado que tiene la
 15 siguiente estructura:

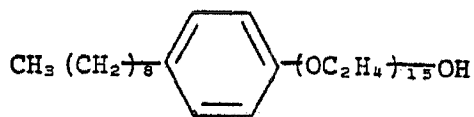


20 donde $n = 5$ a 50 , ejemplificados por el polipropilénglicol
 700, que tiene la siguiente estructura:



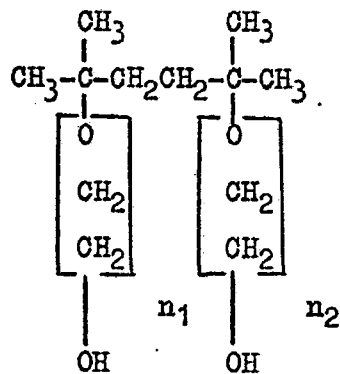
donde R representa un grupo alcoholo que contiene 8 a 16
 30 átomos de carbono y $n = 5$ a 500 , ejemplificados por el no-

1 -nilfenol polietilén-glicol, que tiene la estructura siguiente:



5

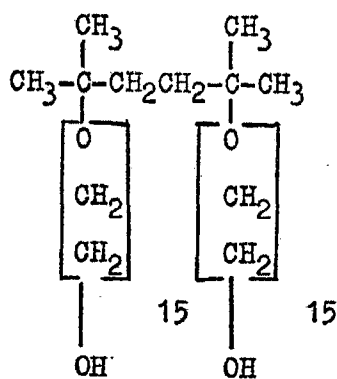
10



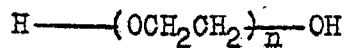
15

donde n_1 y n_2 pueden ser iguales o diferentes, y varían de 5 a 500, ejemplificados por el 2,5-dimetilhexano-2,5-poli-óxido de etileno, que tiene la siguiente estructura:

20



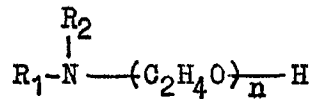
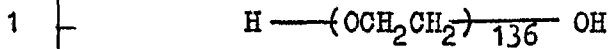
25



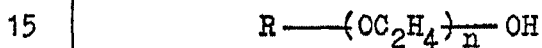
30

donde $n = 5$ a 500, ejemplificados por el polióxido de etileno que tiene la siguiente estructura:

11128

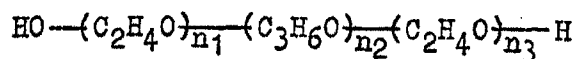
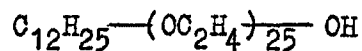


5 donde R_1 y R_2 son grupos alcoholo que contienen uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes, R_1 y/o R_2 pueden ser también hidrógeno, y $n =$ aproximadamente 5 a 250, ejemplificados por el t -dodecilaminopolióxido de etileno, que tiene la siguiente estructura:

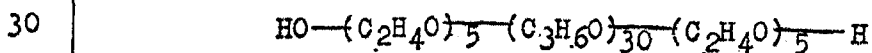


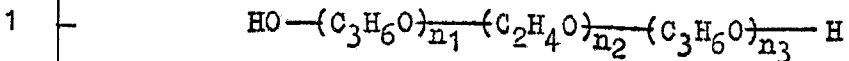
15 donde R es un grupo alcoholo que contiene uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, y $n =$ aproximadamente 5 a 250, ejemplificados por el n -lauril-polióxido de etileno, que

20 tiene la siguiente estructura:

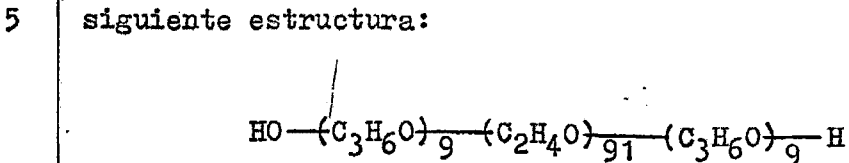


25 donde $n_1 + n_3$ es igual a aproximadamente 5 a 300, y n_2 es igual a aproximadamente 5 a 50, ejemplificados por el copolímero de polietileno polipropileno que tiene la siguiente estructura:

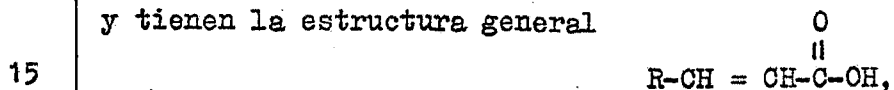




donde $n_1 + n_3$ es igual a aproximadamente 2 a 50, y n_2 es igual a aproximadamente 50 a 300, ejemplificados por la siguiente estructura:

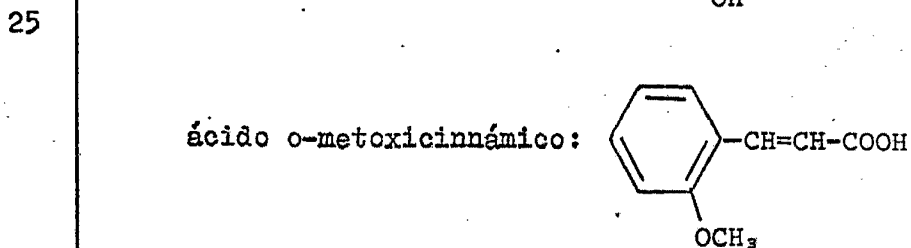
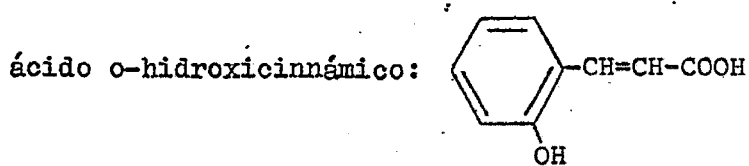
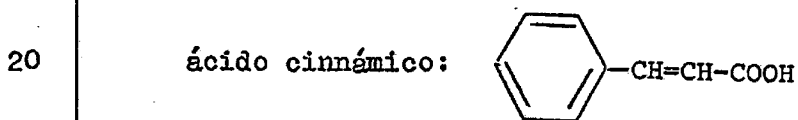


Los abrillantadores auxiliares solubles en el baño, de la presente invención, que se pueden usar en cantidades de aproximadamente 0,01 a 10 g/l (de preferencia aproximadamente 0,1 a 1 g/l), son ácidos alifáticos insaturados que contienen un grupo aromático o heteroaromático, y tienen la estructura general



donde R es un resto aromático o heteroaromático.

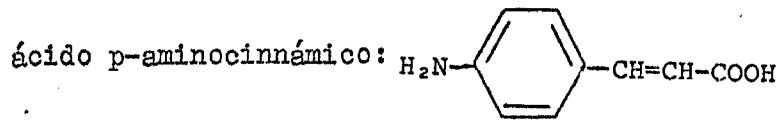
Unos pocos compuestos representativos del tipo anterior son:



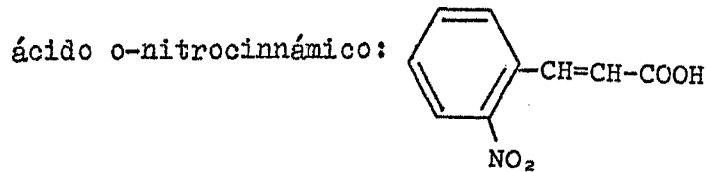
30

11128

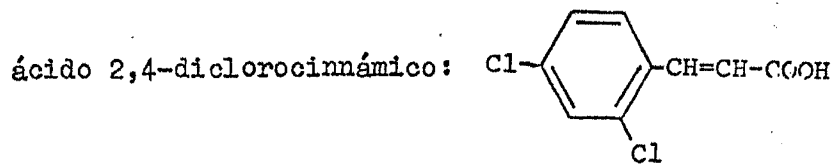
1



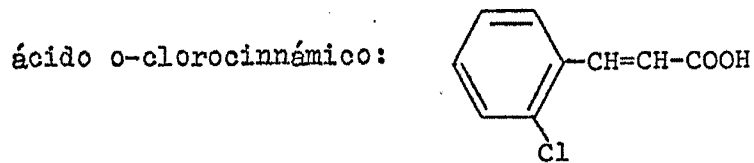
5



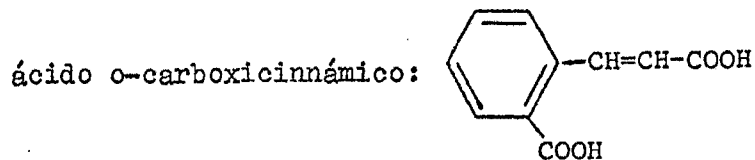
10



15

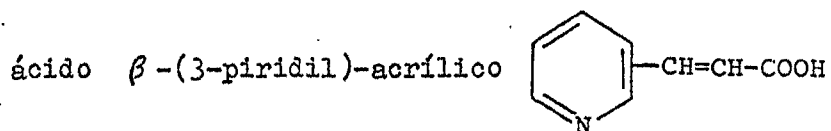
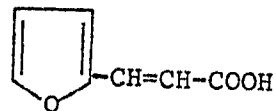


20



25

ácido furilacrílico (ácido 2-furanacrílico):

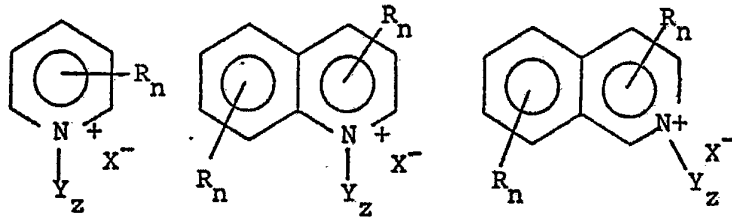


30

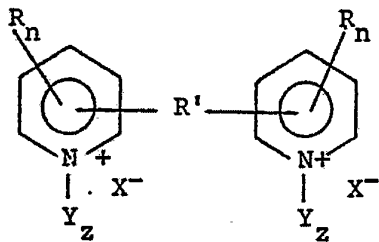
Los compuestos heterocíclicos con nitrógeno, solubles en el baño, de la presente invención, que se pueden

1 usar en cantidades de aproximadamente 0,01 a 500 mg/l (de preferencia aproximadamente 0,1 a 50 mg/l), comprenden compuestos que se generalizan por los siguientes compuestos que caen dentro del ámbito de la presente invención:

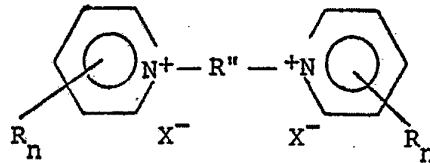
5



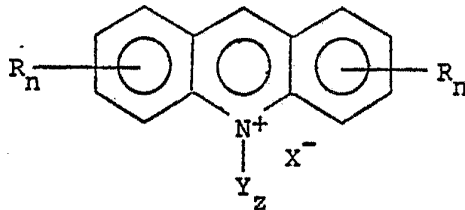
10



15



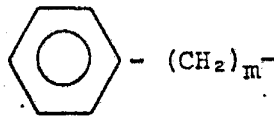
20



25

donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alqueno, alcoxilo, alcoholamino, ácido alcohol sulfónico, ácido sulfónico, ácido carboxílico y/o sus sales, halógeno, amino, hidroxilo, mercapto, nitrilo, amido, bencilo o fenilalcoholo

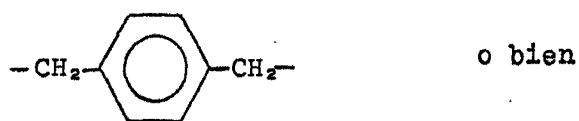
30



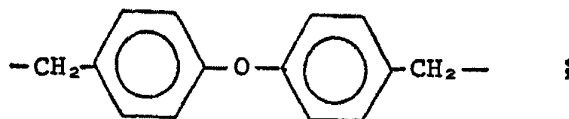
11128

1 (donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
 R' es un alcoholeno divalente, alquenoileno divalente, ami-
 no secundario, o un enlace directo entre dos anillos hete-
 rocíclicos; R'' es un radical bifuncional tal como

5



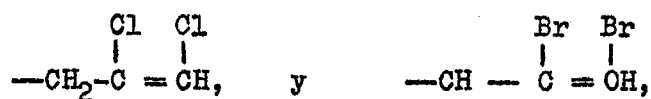
10



15

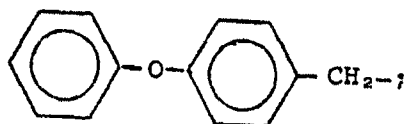
z es 0 o 1; Y es hidrógeno, alilo, propargilo, bencilo, un
 grupo alcoxilo, ácido alcoholisulfónico $\text{---(CH}_2\text{)}_p\text{---SO}_3^-$ (donde
 p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcoholisulfónico,
 quinaldinilo, radicales alquenoílo halogenado tales como

20



y el radical p-fenoxibencilo

25



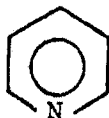
30

y X⁻ proporciona la neutralidad de la carga iónica cuando
 sea necesario, y representa un radical aniónico o el resto
 aniónico de Y (tal como, por ejemplo, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---SO}_3^-$), o el
 resto aniónico de R (tal como, por ejemplo, ---SO_3^-), excep-
 to en que cuando Y representa el N-óxido, o z es cero, no

1 se requiere X^- ; y donde se entiende que todas las valencias no satisfechas de los átomos de carbono están unidas a átomos de hidrógeno, y donde cada vértice de las fórmulas representa un átomo de carbono.

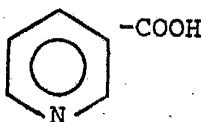
5 Los siguientes compuestos son ejemplos de compuestos típicos heterocíclicos con nitrógeno aromático que se pueden emplear según la presente invención, y que ilustran las fórmulas estructurales generalizadas antes dadas:

10



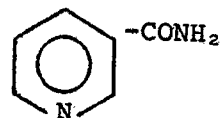
piridina

15



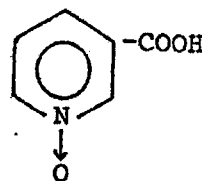
ácido nicotínico

20



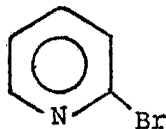
nicotinamida

25



N-óxido de ácido nicotínico

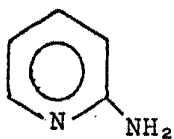
30



2-bromopiridina

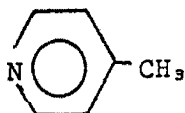
11128

1



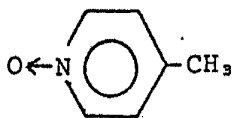
2-aminopiridina

5



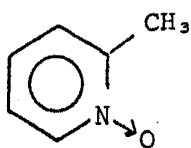
4-metilpiridina

10



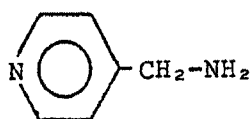
N-óxido de 4-metilpiridina

15



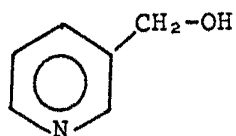
N-óxido de 2-picolina

20



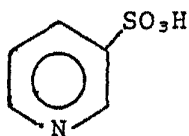
4-picolilamina

25



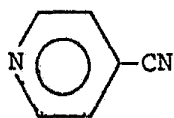
3-piridilcarbinol

30



ácido 3-piridilsulfónico

1



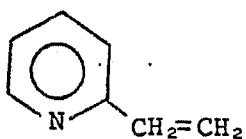
4-cianopiridina

5



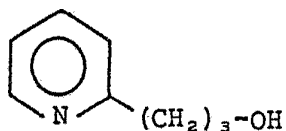
N-óxido de 4-cianopiridina

10



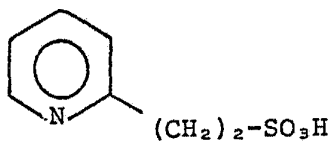
2-vinilpiridina

15



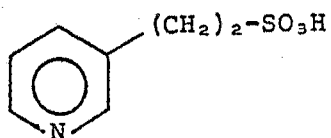
2-propanolpiridina

20



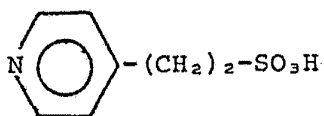
ácido 2-piridil-2-etilsulfónico

25



ácido 3-piridil-2-etilsulfónico

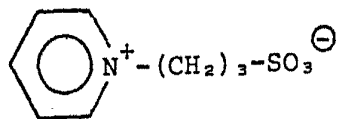
30



ácido 4-piridil-2-etilsulfónico

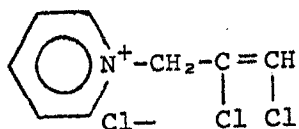
11128

1



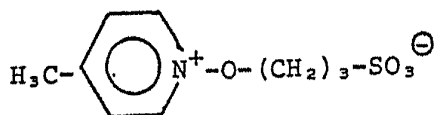
betaína de ácido piridil-N-
-propanosulfónico

5



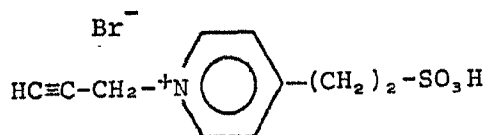
cloruro de N-(2,3-dicloro-2-
-propenil)-piridinio

10



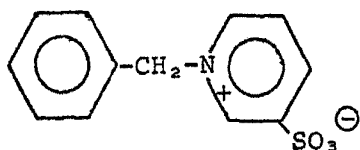
betaína de ácido 4-metilpiri-
dil-N-oxipropanosulfónico

15



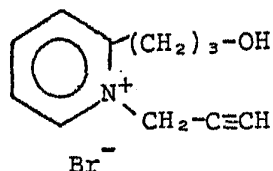
bromuro de N-propargil-4-(2-
-ácido etilsulfónico)-pi-
ridinio

20



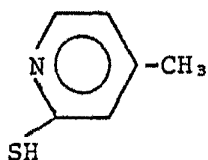
betaína de ácido N-bencil-3-
-piridilsulfónico

25



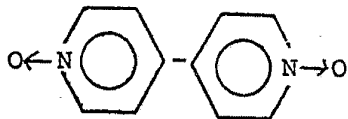
bromuro de N-propargil-2-pro-
panolpiridinio

30



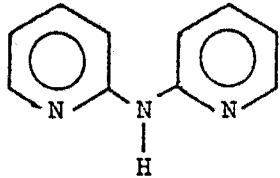
2-mercapto-4-metilpiridina

1



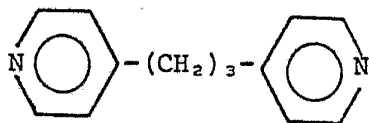
N,N'-dióxido de 4,4'-dipiridilo

5



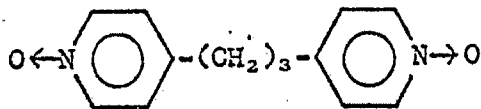
2,2'-dipiridilamina

10



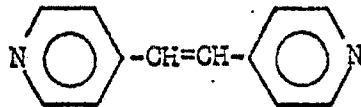
1,3-di-(4,4'-piridil)-propano

15



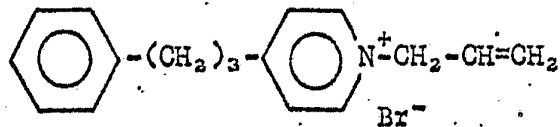
N,N'-dióxido de 1,3-di-(4-piridil)-propano

20



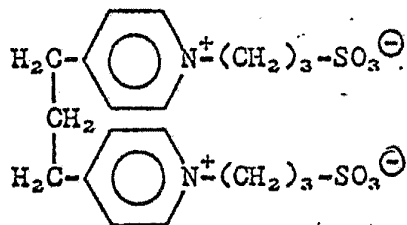
1,2-di-(4,4'-piridil)-eteno

25

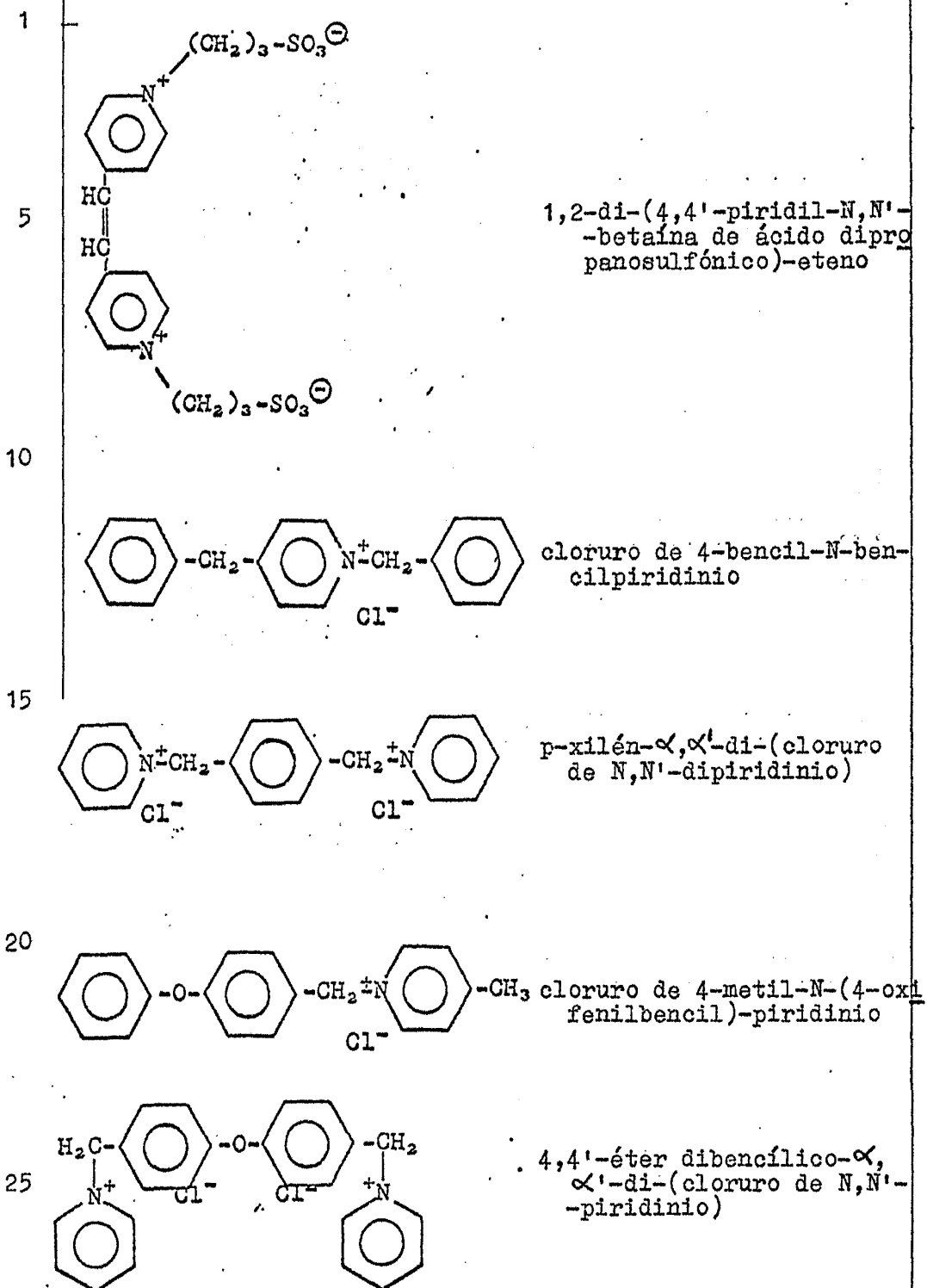


bromuro de N-alil-4-fenilpropilpiridinio

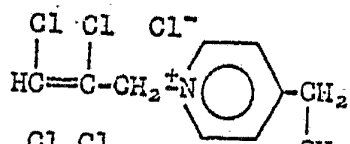
30



1,3-di-(4,4'-piridil-N,N'-betaina de ácido dipropano-sulfónico)-propano

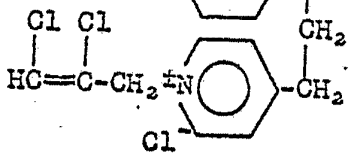


1

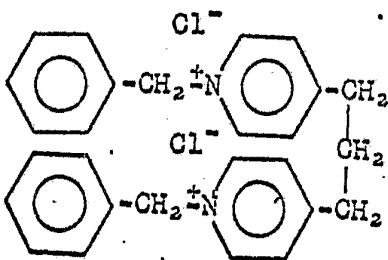


1,3-di-(cloruro de N,N'-
-2,3-dicloro-2-propenil-
-4,4-piridinio)-propano

5

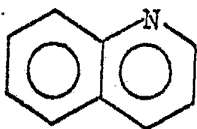


10



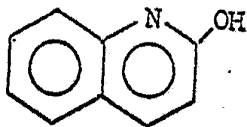
1,3-di-(cloruro de N,N'-
-bencil-4,4'-piridinio)-
-propano

15



quinolina

20



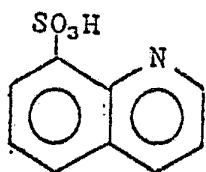
2-quinolinol

25



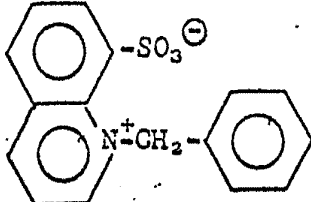
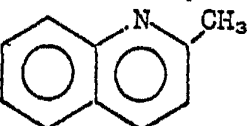
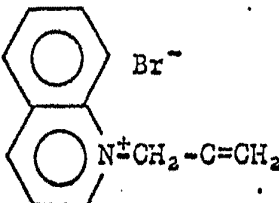
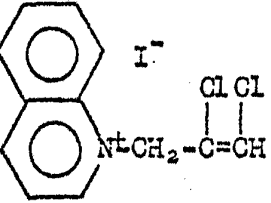
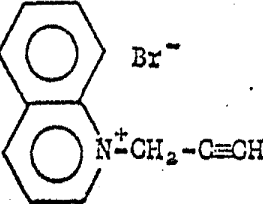
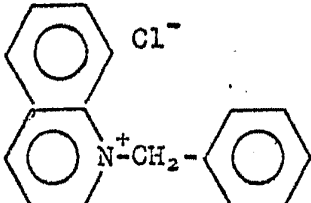
8-quinolinol

30

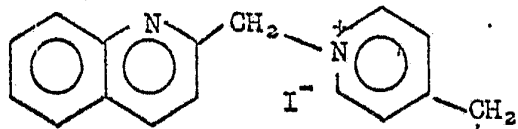


ácido 8-quinolinosulfónico

11128

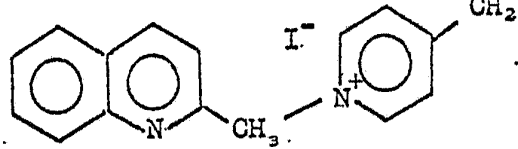
1		betaína de ácido N-bencil-8-quinolinosulfónico
5		quinaldina
10		bromuro de N-aililquinolinio
15		yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-quinolinio
20		bromuro de N-propargilquinolinio
25		cloruro de N-bencilquinolinio

1

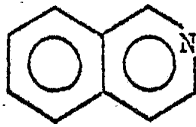


1,3-di-(4,4'-piridil)-propano-N,N'-di-(yoduro de quinaldinilo)

5

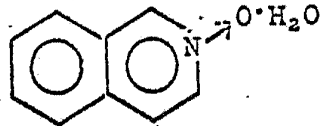


10



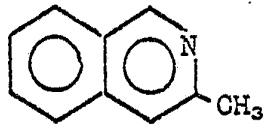
isoquinolina

15



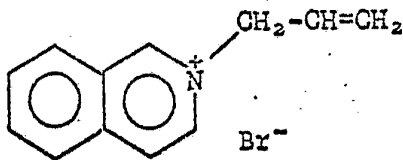
N-óxido de isoquinolina monohidratado

20



3-metilisoquinolina

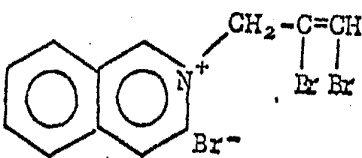
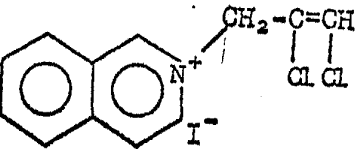
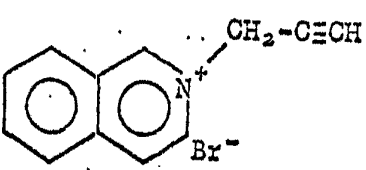
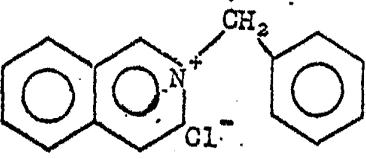
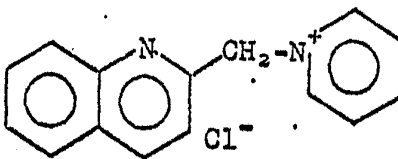
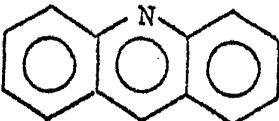
25



bromuro de N-alilisoquinolinio

30

11128

- 1  bromuro de N-(2,3-dibromo-2-propenil)-isoquinolinio
- 5  yoduro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-isoquinolinio
- 10  bromuro de N-propargilisoquinolinio
- 15  cloruro de N-bencilisoquinolinio
- 20  cloruro de N-(quinaldinil)-piridinio
- 25  acridina

1

EJEMPLOS

Los ejemplos de cinc ácido de la presente invención se prepararon como sigue:

5

Electrolito de cinc ácido

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

10

Luego se mezcló en el agua un compuesto de cinc, tal como cloruro de cinc, fluoborato de cinc, sulfamato de cinc, sulfato de cinc, o combinaciones de compuestos de cinc, para que actuase como fuente de iones metálicos para la subsiguiente galvanoplastia.

15

Después se puede añadir a la mezcla anterior una sal de metal alcalino, tal como cloruro potásico, un fluoborato, aniones sulfamato y/o sulfato, que son sales de cationes compatibles con el baño, para proporcionar alta conductividad eléctrica en el electrolito durante la subsiguiente galvanoplastia.

20

A la mezcla anterior se añadió luego un agente tampón tal como ácido bórico, de manera que el pH del electrolito final se pudiese mantener al final fácilmente entre aproximadamente 5 y 6. El pH se debe mantener entre aproximadamente 5 y 6 porque a medida que el pH del electrolito cae por debajo de aproximadamente 5, los ánodos de cinc se empiezan a disolver excesivamente, y a un pH de aproximadamente 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 una

25

30

1 solución de hidróxido sódico.

Después, el compuesto de cinc, sal conductora y agente tampón se mezclan entre ellos, se lleva la mezcla a su volumen final, y tras haber disuelto todos los constituyentes se filtra la mezcla. Esta mezcla filtrada es un
5 electrolito ácido de cinc, sin aditivos de refinación de grano.

Agentes de refinación de grano para cinc ácido

10 Se añaden al electrolito ácido de cinc aditivos de refinación de grano, en el siguiente orden:

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

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

Finalmente, los abrillantadores primarios, que producen refinación terciaria de grano - es decir, estos
25 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.

30

1

REVESTIMIENTO

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

5

ENSAYOS EN CUBA HULL

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

10

Un panel de acero o latón pulido se inscribió con una sola pasada horizontal de esmeril del 4/0, dando una anchura de banda de aproximadamente 1 cm a una distancia de aproximadamente 2,5 cm desde la parte inferior del panel. Tras limpiar adecuadamente el panel, se revistió en una cuba Hull de 267 ml, con corriente de cuba de 2 amperios, durante 5 minutos, a una temperatura de 20°C, usando agitación magnética y una chapa de cinc de pureza mayor que 99,99% como ánodo.

15

CUBA DE REVESTIMIENTO DE 4 LITROS

20

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

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

25

Volumen de solución - 4 litros, dando una profundidad de solución, en ausencia de ánodo, de aproximadamente 20,5 cm.

Temperatura - 20°C (mantenida sumergiendo la cuba en un baño de agua controlado por termostato).

Agitación - burbujeo de aire.

30

Ánodo - bolas de cinc de pureza mayor que 99,99%.

1 de 5 cm de diámetro, hiladas en alambre de titanio - 5 bo-
las por cuba.

5 Cátodo - tira de latón (2,54 cm x 20,3 cm x 0,071
cm) pulido y bruñido por un lado, y sumergido hasta una
profundidad de aproximadamente 17,8 cm - curva horizontal
2,54 cm desde la parte inferior, y los siguientes 2,54 cm
dobladados dando un ángulo interior por el lado pulido del
cátodo de aproximadamente 45° - el lado pulido enfrentado
10 al ánodo a una distancia aproximada de 10,2 cm, e inscri-
to verticalmente en el centro con una banda de 1 cm de an-
chura mediante una sola pasada de rascado con papel esme-
ril del 4/0.

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

Tiempo - 5 minutos a 8 horas por día.

15 Algunos depósitos se aplicaron durante 5 a 15 mi-
nutos para dar los espesores de cinc normalmente utiliza-
dos (5,1 a 12,7 micras), mientras que otros depósitos se
aplicaron durante tanto como 7 a 8 horas, para observar
propiedades físicas tales como ductilidad, resistencia a
20 la tracción, etc, y para proporcionar la electrolisis sufi-
ciente para agotar algunos de los aditivos orgánicos.

CONDICIONES GENERALES DE FUNCIONAMIENTO

25 Las densidades de corriente catódica pueden es-
tar comprendidas entre aproximadamente 0,1 y 5,0 amperios
por decímetro cuadrado (ADC), dependiendo de que el reves-
timiento se realice en barriles o bandejas, y de factores
tales como concentración de cinc metal en el baño, sales
conductoras, tampones, etc, y del grado de agitación del
30 cátodo. Las densidades de corriente del ánodo también pue-

1 den estar comprendidas entre aproximadamente 0,5 a 3,0 ADC, dependiendo de las concentraciones de los ingredientes del baño, grado de circulación de la solución alrededor de los ánodos, etc.

5 La temperatura de funcionamiento de los baños son temperaturas ambiente comprendidas entre aproximadamente 15 y 40°C. La agitación es del tipo de varilla catódica en movimiento, o implica el uso de aire.

10 Los ánodos consisten generalmente en cinc de pureza mayor que 99,99%, que pueden estar sumergidos en el baño de revestimiento en cestas hechas de un metal inerte, tal como titanio, o que pueden estar suspendidos en el baño mediante ganchos de titanio que cuelgan de barras de ánodo.

15 Los baños de revestimiento se pueden usar para fines de revestimiento en bandeja o barril. Los metales base generalmente revestidos son metales férricos, tal como acero o fundición de hierro a revestir de cinc para protección frente a la oxidación por un mecanismo de protección catódica, y también para proporcionar un atractivo visual decorativo. Para reforzar más la acción protectora del cinc, el cinc, tras la aplicación como revestimiento, se puede someter a un tratamiento de revestimiento por conversión, generalmente por inmersión o acción electrolítica anódica en baños que contienen cromo hexavalente, catalizadores, aceleradores, etc. El tratamiento de revestimiento por conversión puede reforzar el lustre del cinc, tal como sale de revestimiento, por una acción química o de pulido electrolítico, así como proporcionar una película de revestimiento de conversión consistente en una mezcla

20

25

30

1 de compuestos de Cr VI, Cr III y Zn cuyo color varía desde
irisado muy claro a azul a amarillo irisado a pardo oliva,
etc. Los revestimientos más intensamente coloreados son
5 más gruesos y pueden proporcionar mejor protección contra
la corrosión en atmósferas salinas húmedas. Para reforzar
más la acción protectora, usualmente en las películas más
transparentes, de color más claro, se pueden aplicar re-
vestimientos de laca, secados al aire o cocidos. A algunos
10 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 desde negro azabache puro a pastel,
que luego puede estar seguido por revestimientos de laca
para aplicar protección contra la abrasión, manchas de de-
15 dos, etc, en el uso.

Durante la operación de revestimiento es deseable
mantener los contaminantes metálicos a niveles de concen-
tración muy bajos, para asegurar un depósito electrolítico
de cinc brillante. Tal contaminación por iones metálicos
20 (tales como cadmio, cobre, hierro y plomo) se puede redu-
cir o eliminar por métodos de purificación usuales. Otros
tipos de contaminantes (tales como contaminantes orgánicos)
se pueden eliminar también o reducir por circulación de
la solución de galvanoplastia de cinc a través de medios de
25 filtración adecuados, tales como carbono activado o algu-
nos tipos de medios de intercambio de iones o absorción.

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

1

EJEMPLO I

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

5

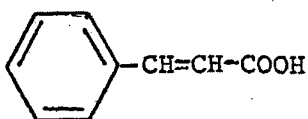
ZnCl₂ 100 g/l

KCl 200 g/l

H₃BO₃ 20 g/l

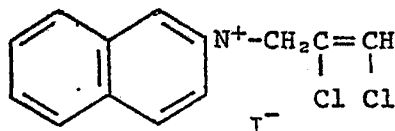
10

CH₃(CH₂)₁₁(OC₃H₆)₃(OC₂H₄)₁₅OH 10 g/l



0,3 g/l

15



15 mg/l

pH: ajustado a 5,5

20

Los cátodos doblados y paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del Ejemplo nº 1 son brillantes y dúctiles, en densidades de corriente de aproximadamente 0 a 20 ADC.

EJEMPLO II

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

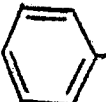
25

ZnCl₂ 100 g/l

KCl 200 g/l

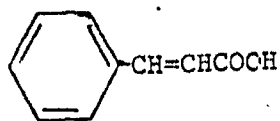
H₃BO₃ 20 g/l

30

CH₃(CH₂)₈ (OC₂H₄)₁₅OH 10 g/l

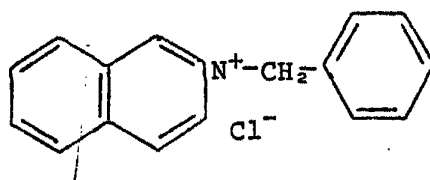
11128

1



0,3 g/l

5



0,5 mg/l

pH: ajustado a 5,5

10

Los cátodos doblados y paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del Ejemplo nº 2 son turbios-brillantes y dúctiles, en densidades de corriente de aproximadamente 0 a 20 ADC.

EJEMPLO III

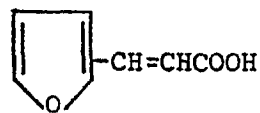
15

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

20

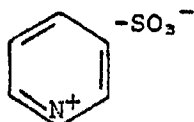
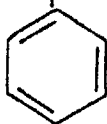
ZnCl₂ 100 g/l

KCl 200 g/l

H₃BO₃ 20 g/lH-(OC₂H₄)₁₃₆-OH 10 g/l

0,5 g/l

25

CH₂

20 mg/l

30

1

pH: ajustado a 5,5

5

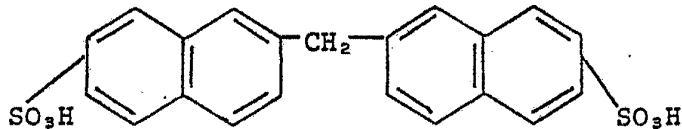
Los cátodos doblados y paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del Ejemplo nº 3 son turbios-brillantes y dúctiles, en densidades de corriente de aproximadamente 0 a 20 ADC.

EJEMPLO IV

10

Igual que el Ejemplo nº 3, pero además de los componentes del Ejemplo nº 3 se añadieron 5 g/l del producto de condensación de formaldehído y ácido naftalenosulfónico:

15



20

Los cátodos doblados y paneles de cuba Hull revestidos por galvanoplastia en la solución del Ejemplo nº 4 son similares a los del Ejemplo nº 3, pero son más lustrosos y uniformes.

25

30

11128

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 producir depósitos electrolíticos de cinc lustroso a brillante, que comprende pasar corriente desde un ánodo de cinc a un cátodo metálico, durante un periodo de tiempo suficiente para depositar un depósito electrolítico de cinc lustroso a brillante sobre dicho cátodo, pasando la corriente a través de una composición de baño ácida acuosa que contiene al menos un compuesto de cinc que proporciona cationes cinc para galvanoplastia de cinc, y que contiene como aditivos cooperadores al menos un poliéter sustituido o no sustituido soluble en el baño, al menos un ácido alifático insaturado que contiene un grupo aromático o heteroaromático, y al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno aromático.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

donde al menos un compuesto de cinc se elige entre sulfato de cinc, cloruro de cinc y mezclas de ellos.

25

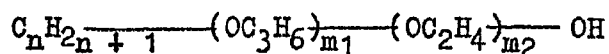
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

donde dicho compuesto de cinc es sulfamato de cinc.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

donde dicho poliéter presenta la fórmula:

30

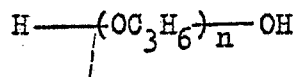


11128

1 - donde n es un entero de 6 a 14, m_1 es un entero de 1 a 6,
y m_2 es un entero de 10 a 20.

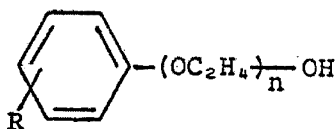
5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
donde dicho poliéter presenta la fórmula:

5



donde $n = 5$ a 50 .

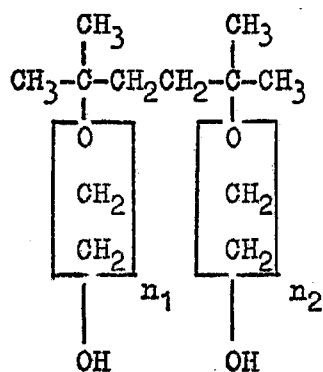
10 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
donde dicho poliéter presenta la fórmula:



15 donde $R =$ representa un grupo alcohilo que contiene 8 a 16
átomos de carbono, y $n = 5$ a 500 .

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
donde dicho poliéter presenta la fórmula:

20



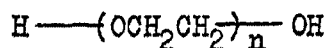
25

donde n_1 y n_2 pueden ser iguales o diferentes, y varían de
5 a 500.

30

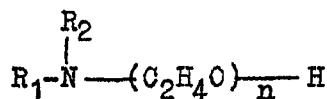
8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,

1 donde dicho poliéter presenta la fórmula



5 donde $n = 5$ a 500 .

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho poliéter presenta la fórmula:

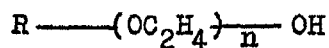


10

donde R_1 y R_2 son grupos alcoholo que contienen uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes; R_1 y/o R_2 pueden ser también hidrógeno, y $n =$ aproximadamente 5 a 250.

15

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho poliéter presenta la fórmula:

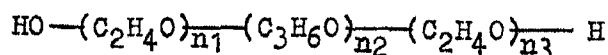


20

donde R es un grupo alcoholo que contiene uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, y $n =$ aproximadamente 5 a 250.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho poliéter presenta la fórmula:

25

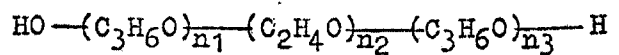


donde $n_1 + n_3$ es igual a aproximadamente 5 a 300, y n_2 es igual a aproximadamente 5 a 50.

30

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

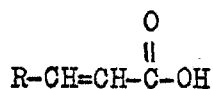
1 donde dicho poliéter presenta la fórmula:



5 donde $n_1 + n_3$ es igual a aproximadamente 2 a 50, y n_2 es igual a aproximadamente 50 a 300.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, donde dicho ácido alifático insaturado presenta la fórmula:

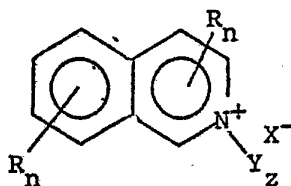
10



donde R es un resto aromático o heteroaromático.

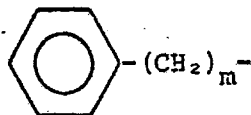
14^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
15 donde al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno aromático tiene la fórmula:

20



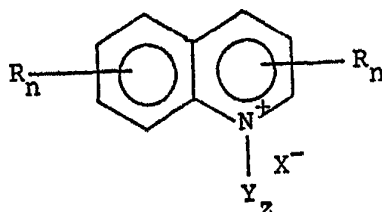
25 donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alqueno, alcoxilo, alcoholamino, ácido alcohol sulfónico, ácido sulfónico, ácido carboxílico y/o sus sales, halógeno, amino, hidroxilo, mercapto, nitrilo, amido, bencilo, o fenilalcoholo

30

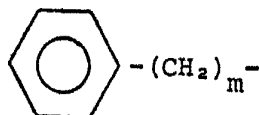


1 (donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
 z es 0 o 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un
 grupo alcoxilo, ácido sulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde p es
 un entero de 1 a 4), y ácido oxialcohilsulfónico, quinal-
 5 dinilo, p-fenoxibencilo, o un radical alquenoilo halogena-
 do, y X^- representa un radical aniónico o el resto anióni-
 co de Y o R, siempre que cuando Y sea oxígeno X^- esté au-
 sente.

10 15^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
 donde al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno
 aromático tiene la fórmula:



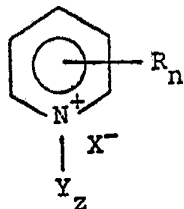
20 donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo,
 alquenoilo, alcoxilo, alcoholamino, ácido alcoholisulfónico
 o sus sales, ácido sulfónico o sus sales, halógeno, amino,
 hidroxilo, mercapto, bencilo, o fenilalcoholo



25 (donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
 z es 0 o 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un
 grupo alcoxilo, ácido alcoholisulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde
 p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcohilsulfónico,
 quinaldinilo, p-fenoxibencilo, o un radical alquenoilo ha-
 30 logenado, y X^- representa un radical aniónico o el resto

1 — aniónico de Y o R, siempre que cuando Y sea N-óxido X^- esté ausente.

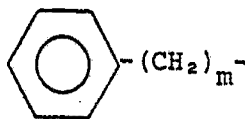
5 16^a.— Procedimiento según la reivindicación 1^a, donde al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno aromático tiene la fórmula



10

donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alquenoilo, alcoxilo, alcoholamino, ácido alcoholulfónico o sus sales, ácido sulfónico o sus sales, halógeno, amino, hidroxilo, mercapto, bencilo, o fenilalcoholo

15



20

(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3; z es 0 o 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un grupo alcoxilo, ácido alcoholulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcoholulfónico, quinaldinilo, p-fenoxibencilo o un radical alquenoilo halogenado en ausencia de grupos carbonilo y nitrilo, y X^- representa un radical aniónico o el resto aniónico de Y o R, siempre que cuando Y sea N-óxido X^- esté ausente.

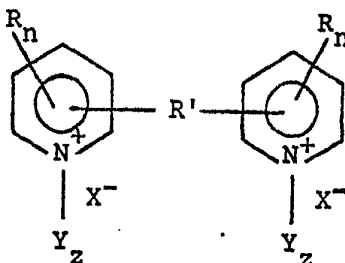
25

17^a.— Procedimiento según la reivindicación 1^a, donde al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno aromático tiene la fórmula:

30

11128

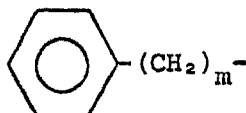
1



5

10

donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alquenoilo, alcoxilo, alcoholamino, ácido alcoholisulfónico o sus sales, ácido sulfónico o sus sales, halógeno, amino, hidroxilo, mercapto, bencilo, o fenilalcoholo



15

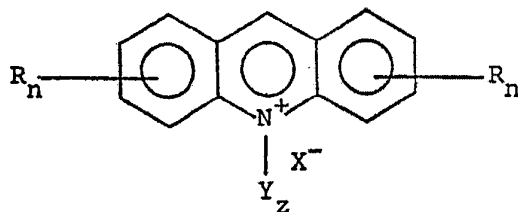
(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3; R' es un alcoholeno divalente, alquenoileno divalente, amino secundario, o un enlace directo entre dos anillos heterocíclicos; z es 0 o 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un grupo alcoxilo, ácido alcoholisulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcoholisulfónico, quinaldinilo, p-fenoxibencilo o un radical alquenoilo halogenado, y X^- representa un radical aniónico o el resto aniónico de Y o R, siempre que cuando Y sea N-óxido X^- esté ausente.

20

25

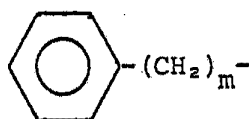
18ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno aromático tiene la fórmula:

30



donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo, alquenoilo, alcoxilo, alcoholamino, ácido alcoholisulfónico o sus sales, ácido sulfónico o sus sales, halógeno, amino, hidroxilo, mercapto, bencilo o fenilalcoholo

10

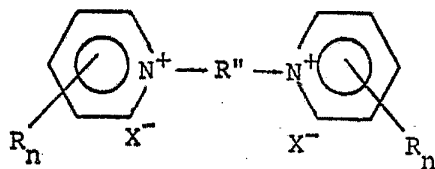


(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3; z es 0 o 1; Y es oxígeno, alilo, propargilo, bencilo, un grupo alcoxilo, ácido alcoholisulfónico $-(CH_2)_p-SO_3^-$ (donde p es un entero de 1 a 4), un ácido oxialcoholisulfónico, quinaldeinilo, p-fenoxibencilo o un radical alquenoilo halogenado, y X^- representa un radical aniónico o el resto aniónico de Y o R, siempre que cuando Y sea N-óxido X^- esté ausente.

20

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde al menos un compuesto heterocíclico con nitrógeno aromático tiene la fórmula:

25

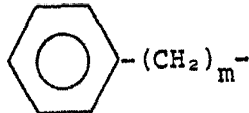


donde cada R es independientemente hidrógeno, alcoholo,

11128

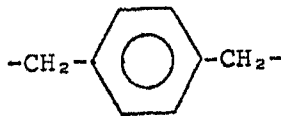
1 - aiquenilo, alcoxilo, alcohilamino, ácido alcohilsulfónico
o sus sales, ácido sulfónico o sus sales, halógeno, amino,
hidroxilo, mercapto, bencilo, o fenilalcohilo

5

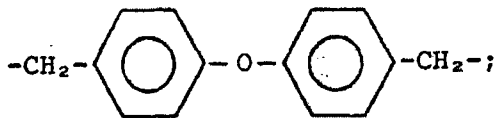


(donde m es un entero de 0 a 4); n es un entero de 0 a 3;
R'' es un radical bifuncional

10



15



y X⁻ representa un radical aniónico o el resto aniónico de
R.

20

20^a.- Procedimiento para producir depósitos elec-
trolíticos de cinc lustroso a brillante.

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 21. DIC. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.