

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 según el contenido de la memoria adjunta.

ES

11 NUMERO
475.996
23 FECHA DE PRESENTACION
14-12-1979

AI

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
860.774	15-12-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25C	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE PRODUCIR DEPOSITOS ELECTROLITICOS DE ZINC BRILLANTES"

71 SOLICITANTE (S)
M&T CHEMICALS INC. (M&T Case 1245)

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.-70.520)

Jga

1 UN PROCEDIMIENTO Y UNA COMPOSICION ACIDA DE DES-
POSICION ELECTROLITICA DE ZINC.

Descripción breve

5 Esta invención se refiere a un método y una com-
posición para producir depósitos electrolíticos brillan-
tes de zinc en un amplio intervalo de densidades de corrien-
te. Además, los depósitos electrolíticos de esta invención
muestran una uniformidad, ductilidad y receptividad a pos-
10 teriores recubrimientos de conversión de cromato especial-
mente notables. Estas ventajas pueden advertirse por obser-
vaciones visuales de las piezas o paneles de ensayos recu-
biertos electrolíticamente.

Fundamentos de la invención

15 La promulgación y la obligatoriedad de varias
leyes de protección del medio ambiente, especialmente las
destinadas a mejorar la calidad del agua, han hecho desea-
ble reducir de modo importante, o eliminar, la descarga de
20 cianuros, fosfatos y varios iones metálicos de los efluen-
tes de las factorías de deposición electrolítica. Como re-
sultado, se han buscado procedimientos de deposición de
zinc brillante no contaminantes como alternativas a los
baños clásicos de cianuro de zinc.

25 Se han propuesto disoluciones alcalinas que con-
tienen compuestos complejos de zinc y pirofosfatos de meta-
les alcalinos como sustitutos de los baños de cianuros y
de los procedimientos al cianuro para la electrodeposición
de zinc brillante. La deposición electrolítica de zinc
30 usando un baño de pirofosfato, sin embargo, pueden dar un

1 - poder cubriente relativamente pobre a baja densidad de
corriente, formación de esporas, rugosidad, brillo insufi-
ciente, y depósitos relativamente no uniformes. Además, la
pasivación de los ánodos puede producir precipitados inde-
5 seables, que a su vez pueden ocluir los sistemas de filtros,
y a veces dan como resultado una operación intermitente
exigida por los frecuentes cambios de los medios de filtra-
ción.

El uso de fosfatos puede producir también proble-
10 mas de eliminación de residuos, ya que los fosfatos no se
eliminan fácilmente y pueden favorecer el desarrollo de
plantas acuáticas indeseables si se descarga en corrientes
de agua. Estas desventajas de eliminación limitan más la
aceptación de las composiciones de baños de zincado con pi-
15 rofosfato en aplicaciones industriales.

También se han propuesto baños de zincado elec-
trolítico de zincatos sin cianuros como sustitutos de los
sistemas que contienen cianuros. Sin embargo, el intervalo
de densidad de corriente de deposición brillante de estos
20 baños es muy limitado, haciendo difícil, si no imposible,
el recubrimiento de artículos de forma compleja. Como la
adición de cianuro a estos baños de zincatos sin cianuro
mejora mucho el intervalo de densidad de corriente de depó-
sito brillante de los depósitos, los industriales tienden
25 a añadir cianuros a sus sistemas de zincatos, anulando así
la característica de no tener cianuro del baño original.

Se han conocido durante algún tiempo baños de de-
posición electrolítica de zinc altamente ácidos, y tales
baños están exentos de cianuros. Estos sistemas no producen
30 depósitos decorativos brillantes (en el uso normalmente

1 — aceptado de la palabra "brillante"), tiene un poder cubrien-
te extremadamente deficiente a baja densidad de corriente,
y encuentran su aplicación principal en el recubrimiento
electrolítico en línea de bandas de alambre y chapa de
5 acero usando intervalos de densidad de corriente muy altos
pero muy estrechos. Así pues, no son adecuados para recu-
brir objetos de forma compleja o para aplicación decorati-
va normal, o contra la oxidación.

10 Para resolver las objeciones de usar procedi-
mientos de zincado basados en cianuro se han empleado baños
de zincado sin cianuros neutros, débilmente alcalinos o dé-
bilmente ácidos, que contienen grandes cantidades de agen-
tes tamponadores y formadores de complejos para estabili-
zar el pH y solubilizar los iones de zinc a los valores de
15 pH implicados.

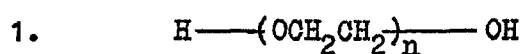
Descripción detallada

Esta invención se refiere a un método de produ-
cir depósitos electrolíticos de zinc brillante en un amplio
20 intervalo de densidades de corriente, que comprende hacer
pasar corriente de un ánodo de zinc a un cátodo metálico,
durante un período de tiempo suficiente para depositar un
depósito electrolítico de zinc brillante sobre dicho cáto-
do, pasando la corriente a través de una composición de ba-
25 ño ácido acuosa que contiene al menos un compuesto de zinc
que aporta cationes de zinc para depositar zinc electrolí-
ticamente, tales como cloruro de zinc, fluoborato de zinc,
sulfamato de zinc y sulfato de zinc; pueden añadirse iones
cloruro, sulfamato y/o sulfato para dar mejor conductivi-
30 dad eléctrica, y que contienen como aditivos coactuantes

1 al menos un poliéter sustituido o no sustituido soluble en el baño, al menos un ácido no saturado alifático que contiene un grupo aromático o heteroaromático, y al menos un aldehído aromático o N-heteroaromático.

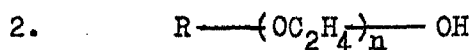
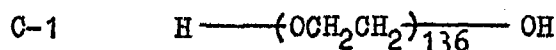
5

Abrillantadores de soporte



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

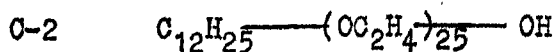
10



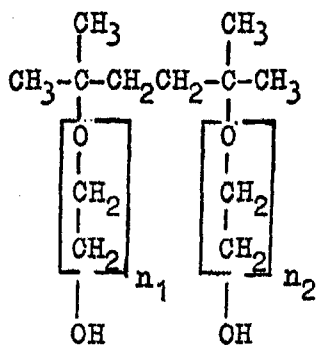
15

donde R es un grupo alcohol que contiene de uno a alrededor de 20 átomos de carbono y $n =$ alrededor de 5 a 250, por ejemplo n-lauril-polióxido de etileno que tiene la estructura siguiente:

20



3.

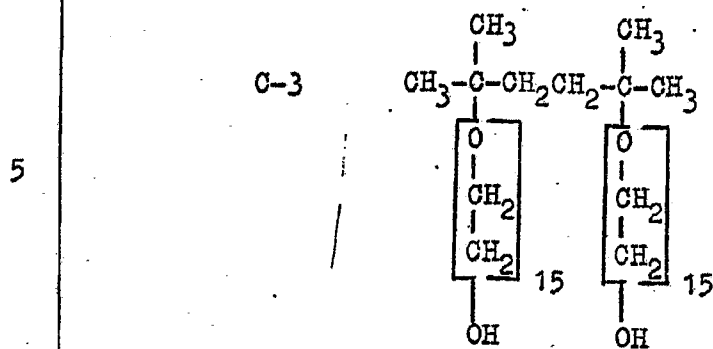


25

donde n_1 y n_2 pueden ser iguales o diferentes, y varían de 5 a 500, por ejemplo 2,5-dimetilhexano-2,5-polióxido de

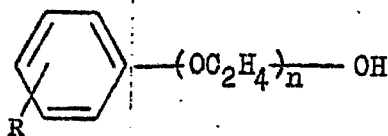
30

1 etileno, que tiene la siguiente estructura:



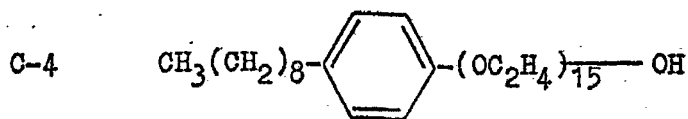
10

4.



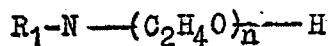
donde R representa un grupo alcoholo que contiene 8 a 16 átomos de carbono y $n = 5$ a 500, por ejemplo nonilfenol, polietilenglicol, que tiene la siguiente estructura:

15



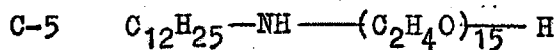
20

5.

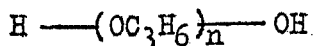


donde R_1 y R_2 son grupos alcoholo que contienen uno a alrededor de 20 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes; R_1 y/o R_2 pueden ser también hidrógeno y $n =$ alrededor de 5 a 250, por ejemplo terc-dodecilamina poli-óxido de etileno que tiene la estructura siguiente:

25



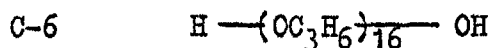
6.



30

donde $n = 5$ a 50, por ejemplo polipropilén glicol 700 que

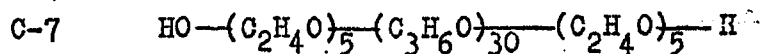
1 tiene la estructura siguiente:



5 7. $HO - (C_2H_4O)_{n_1} - (C_3H_6O)_{n_2} - (C_2H_4O)_{n_3} - H$

donde $n_1 + n_2$ es igual a alrededor de 5 a 300 y n_2 es igual a alrededor de 5 a 50, por ejemplo copolímero de polietileno-polipropileno, que tiene la estructura siguiente:

10

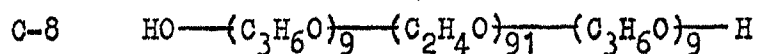


8. $HO - (C_3H_6O)_{n_1} - (C_2H_4O)_{n_2} - (C_3H_6O)_{n_3} - H$

15

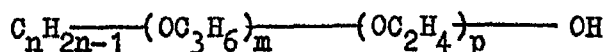
donde $n_1 + n_2$ es igual a alrededor de 2 a 50, n_2 es igual a alrededor de 50 a 300, por ejemplo la estructura siguiente:

20



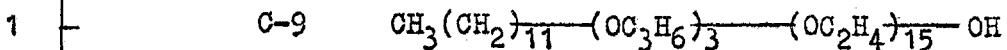
9. Los poliésteres solubles en el baño de esta invención que pueden usarse en cantidades de alrededor de 1 a 50 g/l (preferiblemente alrededor de 2 a 20 g/l) incluyen poliésteres de los tipos generales siguientes:

25



donde $n = 6$ a 14 , $m = 1$ a 6 , $p = 10$ a 20 , por ejemplo alcohol laurílico etoxilado y propoxilado que tienen la siguiente estructura:

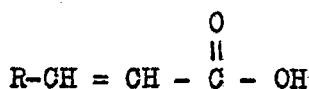
30



Abrillantadores auxiliares

5 Los abrillantadores auxiliares solubles en el baño de esta invención, que pueden usarse en cantidades de alrededor de 0,01 a 10 g/l (preferiblemente alrededor de 0,1 a 1 g/l) son ácidos insaturados alifáticos que contienen un grupo aromático o heteroaromático y son de la estructura general:

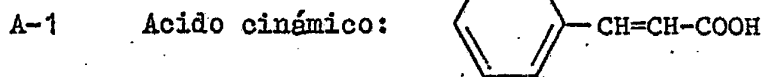
10



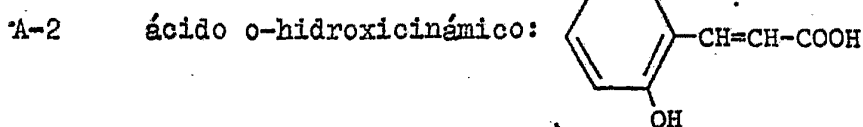
donde R es un radical aromático o heteroaromático.

15

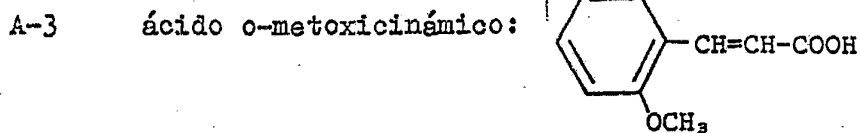
Son algunos compuestos representativos del tipo anterior:



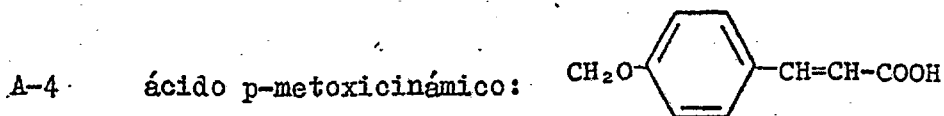
20

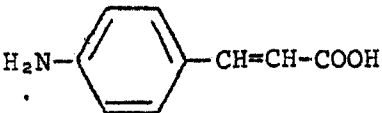
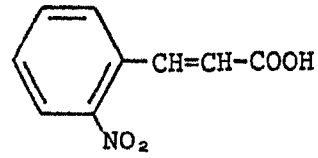
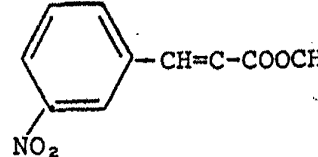
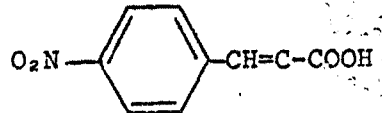
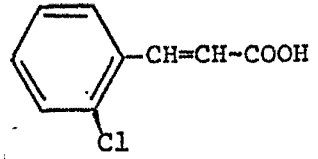
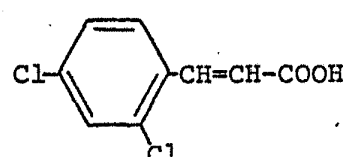
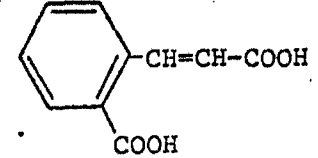
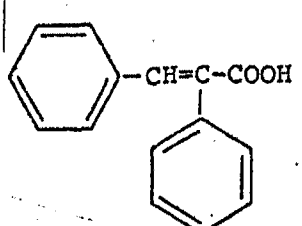


25

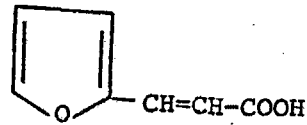


30

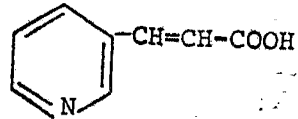


- 1
- A-5 ácido p-aminocinámico: 
- 5
- A-6 ácido o-nitrocinámico: 
- 10
- A-7 ácido m-nitrocinámico: 
- A-8 ácido p-nitrocinámico: 
- 15
- A-9 ácido o-clorocinámico: 
- 20
- A-10 ácido 2,4-diclorocinámico: 
- 25
- A-11 ácido o-carboxicinámico: 
- A-12 ácido α-fenilcinámico: 

1

A-13 ácido β -(2-furil)acrílico:

5

A-14 ácido β -(3-piridil)acrílico:

Abrillantadores primarios

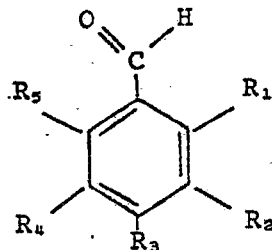
10

Los abrillantadores primarios solubles en el baño de esta invención, que pueden usarse en cantidades de alrededor de 0,001 a 10 g/l (preferiblemente alrededor de 0,1 a 1 g/l) son aldehidos aromáticos o heteroaromáticos (en cuyo caso uno o más de los grupos $\begin{matrix} =C- \\ | \\ R \end{matrix}$ está sustituido

15

por $-N=$) de la estructura general:

20

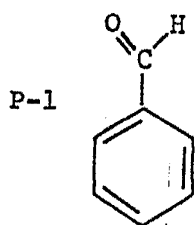


25

donde R_1 a R_5 pueden ser H, grupos alcohilo con 1 a 5 átomos de carbono tales como $-CH_3$, grupos alcóxilo con 1 a 4 átomos de carbono, tales como $-OCH_3$, ó $-OH$, $-NH_2$, $-Cl$, $-COOH$, $-NO_2$, $-SO_3$, y donde dos grupos R adyacentes pueden estar representados por un grupo $-OCH_2O-$ o un grupo $-CH=CH-CH-CH-$; el grupo carbonilo puede estar unido al radical aromático por un grupo vinilideno ($-CH=CH-$).

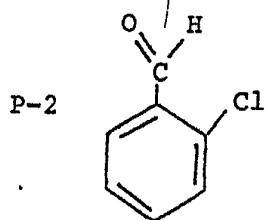
30

1



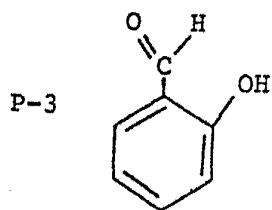
benzaldehido

5



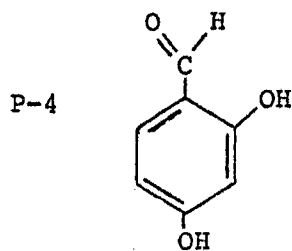
2-clorobenzaldehido

10



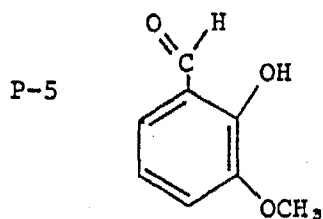
2-hidroxi-benzaldehido

15



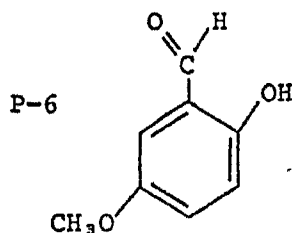
2,4-dihidroxi-benzaldehido

20



2-hidroxi-3-metoxibenzaldehido

25

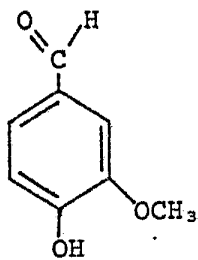


2-hidroxi-5-metoxibenzaldehido

30

1

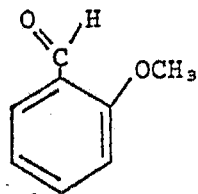
P-7



3-metoxi-4-hidroxi-benzaldehído

5

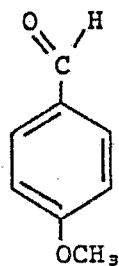
P-8



2-metoxibenzaldehído

10

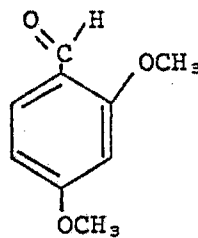
P-9



4-metoxibenzaldehído

15

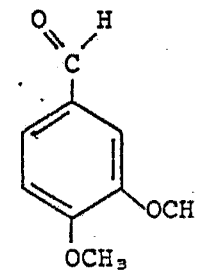
P-10



2,4-dimetoxibenzaldehído

20

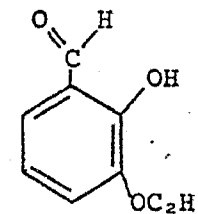
P-11



3,4-dimetoxibenzaldehído

25

P-12



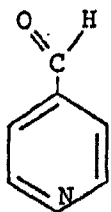
2-hidroxi-3-etoxibenzaldehído

30

13128

1

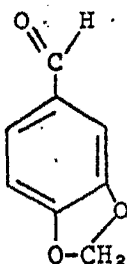
P-13



nicotinaldehido

5

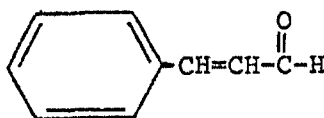
P-14



piperonal

10

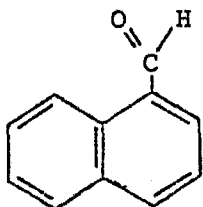
P-15



cinamaldehido

15

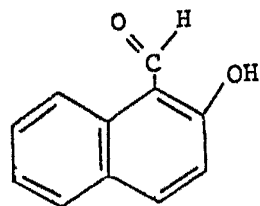
P-16



1-naftaldehido

20

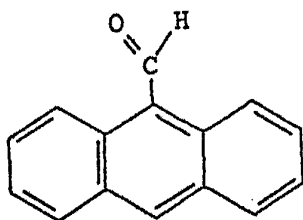
P-17



2-hidroxi-1-naftaldehido

25

P-18



9-antraldehido

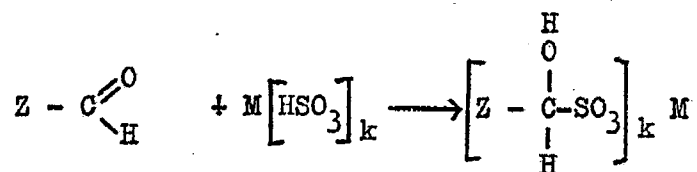
30

Ha de advertirse que la mayor parte de los alde-

1 hidos de esta invención no son muy solubles en el agua como tales. Sin embargo, los aductos con bisulfito de sodio de estos aldehídos son muy solubles en agua. Estos aditivos son útiles para preparar concentrados de aditivos a
 5 añadir a la disolución de electrodeposición. El propio bisulfito no afecta al rendimiento del aldehído en la disolución de electrodeposición.

El aducto de bisulfito se forma según la siguiente ecuación general:

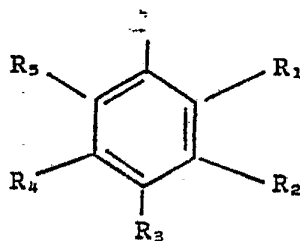
10



15

donde M es un catión que tiene una valencia de 1-2; preferiblemente M es un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo o amonio; K es uno o dos, correspondiendo a la valencia de M; y Z es un grupo aromático o N-heteroaromático de la estructura general;

20



antes descrita.

25

EJEMPLOS

Los ejemplos de zinc ácido de esta invención se prepararon como sigue:

Electrolito de zinc ácido

En primer lugar, un recipiente de mezclado se

30

1 llenó hasta la mitad de su volumen con agua destilada.

Después se mezcló con el agua un compuesto de zinc, tal como cloruro de zinc, fluoborato de zinc, sulfamato de zinc, sulfato de zinc, o combinaciones de compuestos de zinc, para actuar como fuente de iones metálicos para la posterior deposición electrolítica.

Después puede añadirse a la mezcla anterior una sal de metal alcalino, tal como cloruro de potasio, un fluoborato, aniones de sulfamato y/o sulfato que sean sales de cationes compatibles con el baño, para dar una alta conductividad eléctrica al electrolito durante la posterior electrodeposición.

A la mezcla anterior se le añadió después un agente tamponador, tal como ácido bórico, de modo que el pH del electrolito final pudiera mantenerse finalmente con facilidad entre alrededor de 5 y 6. El pH debe mantenerse entre alrededor de 5 y 6 porque a medida que el pH del electrolito desciende por debajo de alrededor de 5, los ánodos de zinc empiezan a disolverse excesivamente, y a un pH de alrededor de 6 se forma hidróxido de zinc y se separa por precipitación del electrolito. Hay que advertir que a medida que se electroliza el baño el pH se eleva lentamente. Puede disminuirse añadiendo ácido clorhídrico concentrado. Si es necesario elevar el pH, puede elevarse añadiendo una disolución de hidróxido de sodio.

Después del compuesto de zinc, la sal conductora y el agente tamponador se mezclan entre sí, la mezcla se lleva a su volumen final, y una vez disueltos todos los constituyentes, la mezcla se filtra. Esta mezcla filtrada es un electrolito de zinc ácido, sin aditivos de refinado de gra-

1 no.

Agentes de refinado de grano de zinc ácido

5 Al electrolito de zinc ácido se le añaden aditivos de refinado de grano por el orden siguiente:

Primero se añaden los abrillantadores de soporte al electrolito, y se mezcla hasta que se disuelven. Los abrillantadores de soporte de esta invención producen un refinado primario del grano.

10 A continuación, se añaden al electrolito los abrillantadores auxiliares, que producen un refinado secundario de grano y además ayudan a solubilizar los abrillantadores primarios, y se mezcla hasta que se disuelven.

15 Finalmente se añaden al electrolito los abrillantadores primarios, que producen un refijado terciario del grano, es decir que estos compuestos pueden producir sinérgicamente un grado muy alto de abrillantamiento, en combinación con los demás componentes del sistema, y se mezcla hasta que se disuelven.

20

DEPOSICION

Los ejemplos de esta invención se evaluaron en cubas de Hull de 267 ml y en cubas rectangulares de deposición de 4 litros, como sigue:

25

Ensayos en cuba de Hull

Se efectuaron ensayos en Cubas de Hull, en las condiciones que siguen:

30

Un panel de acero o latón pulido se rayó con una pasada única horizontal de esmeril del 4/0 para dar una

13128

1 — banda de una anchura de alrededor de 1 cm, a una distancia
de alrededor de 2,5 cm de la parte inferior del panel. Des-
pués de limpiar adecuadamente el panel, se recubrió elec-
5 trolíticamente en una Cuba de Hull de 267 ml, a una inten-
sidad de cuba de 2 amperios durante 5 minutos, a una tem-
peratura de 20°C, usando agitación magnética y una chapa
de zinc de 99,994% de pureza como ánodo.

Cuba de deposición de 4 litros

10 Los ensayos en la cuba de deposición de 4 litros
se efectuaron en las condiciones siguientes:

Cuba de deposición - de 5 litros de sección rec-
tangular (13 cm x 15 cm) hecha de Pyrex.

15 Volumen de disolución - 4 litros, para dar una
profundidad de disolución, en ausencia de ánodo, de alrede-
dor de 20,5 cm.

Temperatura - 20°C (mantenida sumergiendo la cu-
ba en baño de agua controlado termostáticamente).

Agitación - Burbujeo de aire.

20 Anodo - bolas de zinc de 99,994%, de 5 cm. de
diámetro enhebradas en alambre de titanio - 5 bolas por cu-
ba.

Cátodo - Tira de latón (2,54 cm x 20,3 cm x 0,071
cm) bruñida y pulimentada por un lado y sumergida a una
25 profundidad de alrededor de 17,8 cm, doblado horizontal
2,54 cm desde el fondo y los siguientes 2,54 cm doblados
para dar un ángulo interno sobre la cara pulimentada del
cátodo de alrededor de 45°. Cara pulimentada mirando hacia
el ánodo a una distancia aproximada de 10,2 cm y rayada
30 verticalmente en el centro con una banda de 1 cm de anchu-

1 -ra de una sola pasada de rayaduras de papel de lija del 4/0.

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

Tiempo - 5 minutos a 8 horas diarias.

5 Algunos depósitos se aplicaron durante 5 a 15 minutos para dar los espesores normalmente empleados de zinc (5,1 a 12,7 micras) mientras que otros depósitos se aplicaron durante hasta 7 a 8 horas para observar las propiedades físicas tales como ductilidad, tensión de tracción, etc., y dar una electrolisis suficiente para agitar algunos de los aditivos.

Condiciones generales de trabajo

15 Las densidades de corriente de cátodo pueden estar comprendidas entre alrededor de 0,1 y 5,0 amperios por decímetro cuadrado (ADC) dependiendo de si la electrodeposición se hace en tambores o sobre perchas, y de factores tales como concentración de zinc metálico del baño, sales conductoras, tamponadores, etc, y del grado de agitación catódica. Asimismo, las densidades de corriente del ánodo pueden variar entre alrededor de 0,5 y 3,0 ADC, dependiendo de las concentraciones de ingredientes del baño, grado de circulación de disolución alrededor de los ánodos, etc.

25 La temperatura de trabajo de los baños es una temperatura ambiente comprendida entre alrededor de 15 y 40°C. La agitación es del tipo de varilla catódica móvil o con uso de aire.

Los ánodos constan generalmente de zinc de 99,99% de pureza, que puede sumergirse en el baño de electrodepo-

1 - sición en cestas hechas de un metal inerte tal como tita-
nio, o que pueden suspenderse en el baño por medio de gan-
chos de titanio que cuelgan de las barras anódicas.

Los baños de deposición pueden usarse con fines
5 de deposición en perchas o en tambores. Los metales de ba-
se que se recubren metales ferrosos tales como acero o
hierro fundido que han de zincarse para su protección con-
tra la herrumbre por un mecanismo de protección catódica,
y también para darles un aspecto decorativo. Para mejorar
10 más la acción protectora del zinc, éste, una vez deposita-
do, puede someterse a un tratamiento de recubrimiento de
conversión, generalmente por inmersión o acción electroli-
tica anódica en baños que contienen cromo hexavalente, ca-
talizadores, aceleradores, etc. El tratamiento de recubri-
15 miento de conversión puede mejorar el lustre del zinc tal
como queda depositado, por una acción química o de electro-
pulido, así como proporcionar una película de recubrimien-
to de conversión que consta de una mezcla de compuestos de
Cr VI, Cr III y Zn cuyo color varía de iridiscente muy cla-
20 ro a azul, a amarillo iridescente a pardo oliváceo, etc.
Los recubrimientos más altamente coloreados son más gruesos,
y pueden aportar mejor protección contra la corrosión en
atmósferas salinas húmedas. Para mejorar más la acción pro-
tectora, usualmente con las películas más transparentes, de
25 colores más claros, pueden aplicarse recubrimientos de la-
cas, secadas por aire o estufadas. A algunos de los recu-
brimientos de conversión más delgados, de color claro, pue-
de aplicárseles un color más intenso y variado por immer-
sión en disoluciones de colorantes adecuados, para dar un
30 intervalo de colores de negro azabache puro a pastel, lo

1 que puede ir seguido de recubrimientos de lacas para aportar una protección contra la abrasión, las manchas de los dedos, etc. durante el uso.

5 Durante la operación de deposición, es deseable mantener los contaminantes metálicos en valores muy bajos de concentración para asegurar un depósito electrolítico de zinc brillante. Tal contaminación con iones metálicos (tales como cadmio, cobre, hierro, y plomo) puede reducirse o eliminarse por métodos convencionales de purificación.

10 Otros tipos de contaminantes (tales como contaminantes orgánicos) pueden eliminarse o reducirse también por circulación de la disolución de zincado electrolítico a través de medios filtrantes adecuados, tales como carbón activado o tipos de medios de cambio iónico o absorción.

15 Los ejemplos que siguen se exponen para comprender mejor el funcionamiento de la invención, y no han de considerarse como limitativos de su objeto.

20 Para comprender de modo más completo los efectos sinérgicos de las tres clases de aditivos implicados, se usó la misma composición de electrolito en los ejemplos que siguen de esta invención.

EJEMPLO I

25 Se preparó un baño de electrodeposición de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

Electrolito

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

30

13128

1	Aditivos	
	C-1	10 g/l
	A-3	0,75 g/l
	P-5	0,2 g/l
5	P-9	0,1 g/l

Unos cátodos doblados y unos paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo I son brillantes, extremadamente dúctiles, y muestran un grado moderado de homogeneidad en densidades de corriente desde alrededor de 0 a 20 ADC.

EJEMPLO II

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

	Electrolito	
	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	K ₃ BO ₃	20 g/l
20	pH	ajustado a 5,5

	Aditivos	
	C-3	15 g/l
	A-12	0,4 g/l
25	P-5	0,2 g/l

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo II son brillantes desde 0 a 6 ADC y brillantes con turbidez de 6 a 20 ADC. La homogeneidad es pequeña y la ductilidad es moderada. Hay una tendencia al picado en las

1 — áreas de densidad de corriente media. Ha de advertirse que
 gran parte del A-12 está en la disolución en forma de sus-
 5 pension fina, no disuelto completamente. La disolución es
 turbia. Si la concentración de C-3 se eleva a 30 g/l, la
 mayor parte del A-12 se disuelve, pero la disolución es
 aún ligeramente turbia. (Véase Ejemplo III).

EJEMPLO III

10 Se preparó un baño de electrodeposición de zinc
 ácido que tenía la composición siguiente:

Electrolito

	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
15	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

	C-3	15 g/l
20	Producto de reacción de ácido naftalen sulfóni- co y formaldehído	10 g/l
	A-12	0,4 g/l
	P-5	0,2 g/l

25 Unos cátodos doblados y unos paneles de Cuba de
 Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del
 Ejemplo III son similares a los del Ejemplo II, excepto
 en que son más brillantes y exentos de picaduras. Ha de
 advertirse que la presencia del producto de reacción de áci-
 do naftalensulfónico y formaldehído causó la rápida y
 completa disolución del A-12.

30

13128

1 EJEMPLO IV

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

5 **Electrolito:**

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

10

Aditivos:

C-4	10 g/l
A-1	0,3 g/l
P-3	0,15 g/l

15

Los cátodos doblados y los paneles de cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo IV son brillantes con turbidez de 0 a 4 ADC, brillantes especulares de 4 a 20 ADC, y mostraban buena homogeneidad y ductilidad.

20

EJEMPLO V

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

25 **Electrolito:**

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

30

1

Aditivos:

C-5	10 g/l
A-1	0,5 g/l
P-3	0,1 g/l

5

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo V tienen un aspecto brillante turbio lustroso de 0 a 20 ADC, buena ductilidad y poca homogeneidad.

10

EJEMPLO VI

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

Electrolito:

15

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

20

C-5	10 g/l
A-1	0,75 g/l
P-18	0,05 g/l

25

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo VI tenían un depósito brillante turbio muy uniforme de 0 a 20 ADC, con poca heterogeneidad y buena ductilidad.

EJEMPLO VII

30

Se preparó un baño de electrodeposición de zinc

1 - ácido que tenía la siguiente composición:

Electrolito:

	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
5	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

	C-9	10 g/l
10	A-13	0,5 g/l
	P-3	0,3 g/l

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo VII tienen un excelente brillo, homogeneidad y ductilidad de 0 a 20 ADG.

EJEMPLO VIII

Se preparó un baño de deposición electrolítica de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

20 Electrolito:

	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
25	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

	C-9	10 g/l
	A-13	0,15 g/l
	A-1	0,5 g/l
30	P-3	0,2 g/l

1 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo VIII tienen un brillo, una homogeneidad y una ductilidad notables de 0 a 20 ADC.

5

EJEMPLO IX

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

Electrolito:

10

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

15

Aditivos:

C-9	10 g/l
A-1	0,75 g/l
P-3	0,3 g/l

20

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo IX son muy brillantes, con excelente homogeneidad y ductilidad de 0 a 20 ADC.

EJEMPLO X

25

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

Electrolito:

30

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l

13128

1 H_3BO_3 20 g/l
 pH ajustado a 5,5

Aditivos:

5 C-9 10 g/l
 A-9 0,6 g/l
 P-3 0,3 g/l

10 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos en la disolución del Ejemplo X son muy brillantes con una excelente homogeneidad y ductilidad de 0 a 20 ADC.

EJEMPLO XI

15 Se preparó un baño de electrodeposición de zinc ácido que tenía la siguiente composición:

Electrolito:

$ZnCl_2$ 100 g/l
 KCl 200 g/l
 20 H_3BO_3 20 g/l
 pH ajustado a 5,5

Aditivos:

 C-9 10 g/l
 A-3 0,6 g/l
 25 P-3 0,2 g/l

 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XI son muy brillantes, con excelente ductilidad de 0 a 20 ADC.

30

1

EJEMPLO XII

Se preparó un baño de deposición electrolítica de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

5

Electrolito:

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

10

Aditivos:

C-9	10 g/l
A-4	0,6 g/l
P-3	0,35 g/l

15

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XII son brillantes con muy buena homogeneidad y excelente ductilidad de 0 a 20 ADC.

20

EJEMPLO XIII

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

25

Electrolito:

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

30

Aditivos:

C-9	10 g/l
-----	--------

13128

1	A-5	0,75 g/l
	P-3	0,3 g/l

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XIII son brillantes con buena homogeneidad y excelente ductilidad de 0 a 10 ADC, pero más bien mates por encima de 10 ADC.

EJEMPLO XIV

10 Se preparó un baño de electrodeposición de zinc ácido que tenía la siguiente composición:

Electrolito:

	ZnCl ₂	100 g/l
15	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

	C-9	10 g/l
20	A-12	0,75 g/l
	P-3	0,2 g/l

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XIV son brillantes con excelente ductilidad de 0 a 20 ADC y muestran poca homogeneidad.

EJEMPLO XV

30 Se preparó un baño de electrodeposición de zinc ácido que tenía la siguiente composición:

1	Electrolito:	
	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
5	pH	ajustado a 5,5

	Aditivos:	
	C-9	10 g/l
	A-1	0,3 g/l
10	P-15	0,3 g/l

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XV tienen un aspecto semibrillante uniforme, poca homogeneidad de espesor y muy buena ductilidad.

15

EJEMPLO XVI

Se preparó un baño de deposición electrolítica de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

20	Electrolito:	
	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

25

	Aditivos:	
	C-9	10 g/l
	A-1	0,3 g/l
	P-13	0,1 g/l

30

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del

1 Ejemplo XVI son brillantes de 0 a 1 ADC, turbios de 1 a 4
ADC, brillantes de 4 a 20 ADC, y muestran poca homogenei-
dad y una moderada ductilidad.

5 EJEMPLO XVII

Se preparó un baño de deposición electrolítica de
zinc ácido que tenía la composición siguiente:

Electrolito:

10	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

15	C-9	10 g/l
	A-1	0,5 g/l
	P-14	0,1 g/l

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de
Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del
20 Ejemplo XVII son uniformemente semibrillantes con poca uni-
formidad y una excelente ductilidad. Después de haber tra-
tado los cátodos zincados anteriores por medio de una di-
solución de recubrimiento de conversión propiedad del soli-
citante, tales como las que pueden prepararse usando el
25 Unichrome* Dip Compound 1086, tenían un aspecto brillante
azul con brillo, aunque sólo tenían un brillo turbio antes
de la aplicación del recubrimiento de conversión.

* Marca de fábrica de M&T Chemicals Inc.

1

EJEMPLO XVIII

Se preparó un baño de recubrimiento electrolítico con zinc ácido que tenía la composición siguiente:

5

Electrolito:

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

10

Aditivos:

C-9	10 g/l
A-1	0,5 g/l
P-2	0,1 g/l

15

Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XVIII son brillantes con turbidez de 0 a 7 ADC, intensamente brillantes de 7 a 20 ADC, con buena ductilidad y poca homogeneidad.

20

EJEMPLO XIX

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

25

Electrolito:

ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

30

13128

1 Aditivos:

C-9	10 g/l
A-1	0,5 g/l
P-9	0,1 g/l

5 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XIX son uniformemente semibrillantes después del recubrimiento, pero la conversión de un recubrimiento de conversión, producido por medio del Unichrome* Dip Compound
10 1086, produjo depósitos de brillo especular de 0 a 20 ADC, con características de homogeneidad deficientes pero buena ductilidad.

* Marca de fábrica de M&T Chemicals Inc.

15 EJEMPLO XX

Se preparó un baño de deposición electrolítica de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

Electrolito:

20 ZnCl ₂	100 g/l
KCl	200 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
pH	ajustado a 5,5

25 Aditivos:

C-9	10 g/l
A-1	0,5 g/l
P-5	0,3 g/l

30 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del

1 - Ejemplo XX tienen un brillo, una homogeneidad y una ducti-
 lidad notables de 0 a 20 ADC.

EJEMPLO XXI

5 Se preparó un baño de deposición electrolítica
 de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

Electrolito:

	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
10	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

	C-9	10 g/l
15	A-1	0,5 g/l
	Aducto de P-6 con bisulfito de sodio	0,4 g/l

20 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de
 Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del
 Ejemplo XXI tienen un excelente brillo, homogeneidad y duc-
 tilidad de 0 a 20 ADC.

EJEMPLO XXII

25 Se preparó un baño de deposición electrolítica
 de zinc ácido que tenía la composición siguiente:

Electrolito:

	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
30	pH	ajustado a 5,5

1	Aditivos:	
	C-9	10 g/l
	A-1	0,5 g/l
	P-12	0,4 g/l

5 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XXII tienen un brillo, una homogeneidad y una ductilidad excelentes de 0 a 20 ADC.

10 EJEMPLO XXIII

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

	Electrolito:	
15	ZnCl ₂	100 g/l
	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

	Aditivos:	
20	C-9	10 g/l
	A-1	0,5 g/l
	P-4	0,2 g/l

25 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XXIII son brillantes turbios de 0 a 3 ADC, muy brillantes de 3 a 20 ADC, con características de homogeneidad moderada pero excelente ductilidad.

30 EJEMPLO XXIV

Se preparó un baño de electrodeposición de zinc

1 — ácido que tenía la siguiente composición:

Electrolito:

	ZnCl ₂	100 g/l
5	KCl	200 g/l
	H ₃ BO ₃	20 g/l
	pH	ajustado a 5,5

Aditivos:

	C-9	10 g/l
10	A-1	0,75 g/l
	P-3	0,2 g/l
	P-18	0,05 g/l

15 Los cátodos doblados y los paneles de Cuba de Hull recubiertos electrolíticamente en la disolución del Ejemplo XXIV tienen un brillo, una homogeneidad y ductilidad excelentes.

20

25

30

13128

- REIVINDICACIONES -

1

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

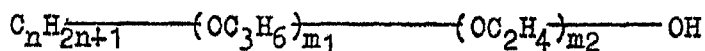
15

20

1ª.- Un método de producir depósitos electrolíticos de zinc brillantes en un amplio intervalo de densidades de corriente, que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo de zinc a un cátodo de metal, durante un período de tiempo suficiente para depositar un depósito electrolítico de zinc brillante sobre dicho cátodo, atravesando la corriente una composición de baño ácida que contiene al menos un compuesto de zinc que proporciona cationes de zinc para electrodepositar zinc, y que contiene como aditivos coactuantes al menos un poliéter sustituido o no sustituido soluble en el baño, al menos un ácido alifático no saturado que contiene un grupo aromático o heteroaromático, y al menos un aldehído aromático o N-heteroaromático.

25

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho poliéter es un poliéter de alcohol y propoxietoxilo de la estructura general:

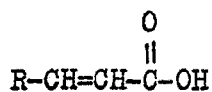


donde n es 6 a 14; m₁ es 1 a 6; m₂ es 10 a 20.

30

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que al menos un ácido alifático no saturado que contiene

1 un grupo aromático o heteroaromático es de la estructura general:



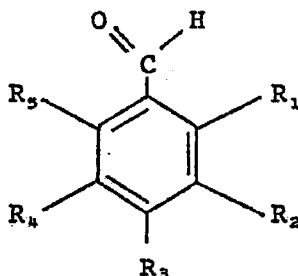
5

donde R es un radical aromático o heteroaromático.

4^a.-- Un método según la reivindicación 1^a, en el que al menos un aldehído aromático o N-heteroaromático (en cuyo caso uno o más de los grupos =C- está sustituido

10

por -N=) es de la estructura general:



15

donde cada R₁ a R₅ está seleccionado del grupo que consta de H, grupos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, -OH, -NH₂, -Cl, -COOH, -NO₂, -SO₃H, siempre que dos grupos R adyacentes pueden estar representados por un grupo -OCH₂O- o un grupo -CH=CH-CH=CH-, y el grupo carbonilo puede estar unido al radical aromático por un grupo vinilideno (-CH=CH-).

20

25 5^a.-- Un método de producir depósitos electrolíticos de zinc brillantes.

30

13128

1

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.


5

Madrid 05. ENE. 1979

P.A.

10

Alberto de Elizaburu
Por Poderes



15

20

25