



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **12/05/2004** (51) Int. Cl. 7: **C22B 19/20**
(22) Fecha de presentación: **08/11/2002**
(21) Número de solicitud: **PA02011055**

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
TECNOLOGICO EN ELECTROQUIMICA S.C.
Parque Tecnológico Queretaro
Sanfandila 76700 Pedro Escobedo Queretaro MX**

(72) Inventor(es):
**YUNNY MEAS VONG
El Carmen 113 Santiago de
Queretaro Queretaro 76168 MX**

(74) Representante:
**OSCAR J. OCHOA CORTES.*
Beta 92 Distrito Federal 04310 MX**

(54) Título: **SINTESIS DE SOLUCION ELECTROLITICA ALCALINA LIBRE DE CIANUROS PARA DEPOSITAR ZINC Y PRODUCTO ASI OBTENIDO.**

(54) Title: **SYNTHESIS OF CYANIDES-FREE ALKALINE ELECTROLYTIC SOLUTION FOR DEPOSITING ZINC AND PRODUCT THEREOF.**

(57) **Resumen**

La presente invención esta relacionada con la industria de los recubrimientos electrolíticos. Mas específicamente se relaciona con el electro-deposito de cinc en medio alcalino no cianurado y el baño que permite llevar a cabo dicho depósito, así como el aditivo que deberá agregarse al baño para su adecuado funcionamiento. La ventaja de esta invención es proveer un baño electrolítico alcalino no cianurado para la obtención de recubrimientos de cinc de excelente calidad; conteniendo agentes nivelantes y agentes abrillantadores para incrementar el brillo del recubrimiento obtenido permitiendo que las aguas de desecho generadas puedan ser fácilmente tratadas y recicladas y logrando un recubrimiento de cinc con capacidad protectora contra la corrosión de alrededor de 420 horas en cámara salina. Este baño se caracteriza por incluir una poliamina cuaternaria obtenida por el siguiente proceso: a) en un recipiente se mezclan, con agitación, constante, n moles de dietanolamina con 3 ml de agua por cada mol; se agrega paulatinamente n moles de epíclorhidrin; b) al producto del paso anterior se agregan 6 ml de agua por cada mol de dietanolamina agregado en el paso anterior, manteniendo agitación, agregando asimismo n moles de trietilamina.

(57) **Abstract**

The present invention is related to the industry of electrolytic coatings. Specifically, is related to the zinc electro-deposit in alkaline mean not cyanidated and the bath which allows carrying out said deposit, as well as the additive added to the bath for its adequate operation. The advantage of this invention is to promote a non-cyanidated alkaline electrolytic bath for obtaining high-quality zinc coatings; containing leveling agents and brighteners to increase the shine of the obtained coating allowing the generated waste waters to be treated and recycled thus obtaining a zinc coating with a protective capacity against corrosion of about 420 hours on saline chamber. This bath is characterized for including a quaternary polyamide obtained by the following process: a) in a receptacle, there are mixed with constant agitation n moles of diethanolamine with 3 ml of water per mol; adding little by little n moles of epichlorohydrin; b) to the product of the previous step it is added 6 ml of water per diethanolamine mol added in the previous step, keeping agitation, and also adding n moles of triethylamine.

SINTESIS DE SOLUCION ELECTROLITICA ALCALINA LIBRE DE CIANUROS PARA DEPOSITAR CINC Y PRODUCTO ASI OBTENIDO

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la industria de los recubrimientos electrolíticos. Más específicamente se relaciona con el electro-depósito de cinc en medio alcalino no cianurado y el baño que permite llevar a cabo dicho depósito, así como el aditivo que
10 deberá agregarse al baño para su adecuado funcionamiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las formulaciones de baños electrolíticos son fundamentales para el correcto funcionamiento de los baños de depósito. Cada baño, según el depósito que quiera hacer (cromo, plata, oro, cinc, etc.), tiene sus detalles específicos para poder ser llevado a cabo.

20

Una de las diversas formulaciones tienen que ver con el depósito electrolítico de cinc; estos depósitos se aplican para obtener recubrimientos resistentes a la corrosión o con fines decorativos de cinc, sobre una variedad de sustratos conductores, incluyendo sus-
25 tratos ferrosos como hierro y aceros. Típicamente, el cinc puede

proveer superficies con un acabado decorativo brillante y adicionalmente una excelente protección contra la corrosión.

Las dificultades asociadas con la electro-deposición de recubrimientos brillantes de cinc a partir de baños alcalinos cianurados, junto con las nuevas restricciones de tipo ambiental que impiden la descarga de efluentes tóxicos, entre ellos, las aguas de desecho de los baños electrolíticos, han promovido el desarrollo de baños electrolíticos alternativos no contaminantes que permitan la obtención de recubrimientos de excelente calidad. Dentro de esta categoría se encuentran los baños electrolíticos alcalinos no cianurados.

Generalmente, los baños electrolíticos alcalinos para electro depositar zinc, utilizan como electrolito soporte hidróxido de sodio, junto con cianuro, que funciona como agente complejante como se puede ver en las patentes: (US 3,869,358), (US 3,954,475), (US 3,974,045), (US 3,849,325), (US 3,318,787), (US 4,113,583), (US 4,071,419), (US 4,113,583) y (US 3,803,008). Sin embargo, debido a las altas concentraciones utilizadas (>200 g/L), el impacto ecológico del cianuro como agente contaminante en las aguas de desechos puede ser severo. Asimismo, algunos baños alcalinos libres de cianuros pueden ser formulados convencionalmente introduciendo cetonas aromáticas (US Pat. 4,229,267), poliésteres lineales (US pat. 3,909,373), compuestos heterocíclicos nitrogena-

dos (US Pat. 4,081,336).

Las altas concentraciones a las que son utilizados estos compuestos implican que su presencia como contaminantes en las aguas de desecho dificulte y haga lento y costoso el tratamiento de las mismas.

Por otra parte, a pesar de que existe una variedad abundante de baños electrolíticos para la obtención de recubrimientos de cinc, no existe un baño electrolítico alcalino libre de cianuros que utilice compuestos complejantes cuyas aguas de desecho sean fáciles de tratar.

15 **OBJETIVOS DE LA INVENCION**

Uno de los objetivos de la presente invención es el de proveer un baño electrolítico alcalino no cianurado para la obtención de recubrimientos de cinc de excelente calidad.

20

Otro de los objetivos es proveer un baño electrolítico alcalino no cianurados con agentes nivelantes y agentes abrillantadores para incrementar el brillo del recubrimiento obtenido.

25 Aún otro objetivo de la presente invención es hacer posible un ba-

ño cuya composición permita que las aguas de desecho generadas puedan ser fácilmente tratadas y recicladas.

5 Todavía otro objetivo es el de lograr como producto un recubrimiento de cinc con capacidad protectora contra la corrosión de alrededor de 420 horas en cámara salina.

Y todas aquellas cualidades y objetivos que se harán aparentes al efectuar una descripción de la presente invención, apoyados en las
10 ilustraciones anexas.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

15 En pocas palabras, la presente invención consiste en un baño electrolítico para la deposición de cinc, comprendiendo la síntesis de una poliamina cuaternaria como agente nivelador, el uso del compuesto 1-bencil-pidirdin-3-carboxilato como agente abrillantador primario, el compuesto tartrato de sodio y potasio como abrillanta-
20 dor secundario y trietanolamina como agente de penetración.

Entonces, la presente invención se refiere a la formulación de una solución electrolítica para la obtención de recubrimientos de cinc a partir de baños alcalinos no cianurados; el proceso se emplea para
25 obtener recubrimientos de cinc con brillo, resistencia a la corro-

si3n o decorativos, sobre varios sustratos conductores, incluyendo sustratos ferrosos como hierro y aceros.

La materia de la presente invenci3n consiste en, por una parte, una composici3n de ba3o de dep3sito y en un sistema de aditivos para dicho ba3o que permiten la obtenci3n de recubrimientos brillante y resistente a la corrosi3n de cinc.

Los agentes para conductividad utilizados en este ba3o electrol3tico comprenden sales solubles tales como hidr3xido de sodio, que es no contaminante e incrementa la conductividad del electrolito.

La presente invenci3n fue desarrollada sobre la base de las siguientes consideraciones: los iones presentes tienen una funci3n muy importante, reaccionan con los iones cinc para formar complejos muy estables y los mantiene solubilizados en el ba3o. Otro punto importante es que la poliamina cuaternaria y el compuesto 1-bencil piridin-3-carboxilato utilizados no forman complejos con el cinc, por lo que 3nicamente act3an como niveladores y abrillantadores durante el proceso de dep3sito.

Otro de los aspectos de la presente invenci3n es obtener recubrimientos de cinc resistentes a la corrosi3n. Al realizar la evaluaci3n de la resistencia a la corrosi3n en c3mara salina, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM B115, de los recubri-

mientos obtenidos, se observa que para recubrimientos con un espesor de 10 μm , se obtienen resistencias a la corrosión de 420 horas antes de observar la corrosión roja. Cuando estos recubrimientos son cromatizados, la resistencia a la corrosión es de entre
5 950 y 1000 horas.

Por último, un aspecto a resaltar es que el baño de depósito es un baño no contaminante, contrariamente a los baños comerciales a base de constituyentes diferentes, ya que no contiene ni cianuros,
10 ni amoníaco o sales de amonio.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 Los baños alcalinos no cianurados acuosos para electrodeposición de cinc de la presente invención, contienen una cantidad controlada de iones cinc; los baños contienen además una cantidad controlada de hidróxido de sodio. Además, los baños contienen una amina cuaternaria que actúa como nivelador.

20

Estos compuestos ya habían sido utilizados en baños alcalinos cianurados, sin embargo, nunca se había hecho del estado de la técnica en combinación con la trietanolamina y el tartrato de potasio y sodio para baños alcalinos no cianurados.

25

Los niveladores son aditivos ~~primarios~~ cuya función es que baño permita la obtención de depósitos suaves. Son utilizados en los baños en una cantidad efectiva para obtener la textura deseada.

- 5 La ausencia de las poliaminas cuaternarias en la composición del baño electrolítico provoca la obtención de depósitos quemados (oscuros), de morfología dendrítica, porosos y poco adherentes.

En una de las modalidades preferidas, la poliamina se obtiene de la síntesis primaria de dietanolamina con epíclorohidrin (subpro-
10 ducto A) y de la síntesis secundaria del subproducto A con trietilamina, que produce la poliamina cuaternaria utilizada. Las concentraciones de este componente en el baño electrolítico pueden variar de entre 7.0 y 15 g/l, con una concentración óptima de 10
15 g/l.

El procedimiento de obtención de esta poliamina cuaternaria consiste en:

- 20 1.-en un matraz se mezclan, con agitación, constante, n moles de dietanolamina (donde n es un entero positivo) con 3 ml de agua por cada mol de reacción; se agrega a esta solución, poco a poco n moles (donde n tiene el mismo valor de la n de la dietanolamina) de epíclorohidrin; se mantiene en reflujo la reacción entre estas
25 sustancias durante al menos 6 hrs, a una temperatura entre 90 y

100°C; enfriar hasta una temperatura de entre 40°C y 50°C, dejando en reflujo a esta temperatura durante al menos 16 hrs; enseguida se agrega 24 ml de agua por cada mol de producto de reacción.

5 2.-Al producto del paso anterior se agregan 6 ml de agua por cada mol de dietanolamina agregado en el paso anterior, manteniendo agitación, agregando asimismo n moles de trietilamina; se calienta hasta reflujo, manteniéndolo durante 3 horas

10 De esta manera se obtiene la poliamina cuaternaria, uno de los objetos de la presente invención.

Adicionalmente a los iones cinc y la poliamina cuaternaria, el baño contiene como abrillantadores primarios al compuesto 1-bencil-
15 piridin-3-carboxilato.

El abrillantador primario es un aditivo cuya función es refinar el tamaño de grano de los depósitos y permite obtener depósitos suaves en textura. El abrillantador es empleado en los baños electro-
20 líticos en una cantidad efectiva para disminuir el tamaño de grano de los depósitos.

En una de las modalidades preferidas el compuesto 1-bencil-
piridin-3-carboxilato se utiliza con una concentración de 5 a 10 g/l,
25 con una concentración óptima de 7.5 g/l.

Adicionalmente a los iones cinc, la poliamida cuaternaria y el compuesto 1-bencil-piridin-3-carboxilato, el baño de electrodeposición puede contener tartrato de sodio y potasio que actúa como agente
5 abrillantador secundario, dando más brillo al depósito.

En una de las modalidades preferidas el compuesto tartrato de sodio potasio se utiliza con una concentración de 5 a 10 g/l, con una concentración óptima de 7.5 g/l.

10

Adicionalmente a los iones cinc, la poliamina cuaternaria, el compuesto 1-bencil-piridin-3-carboxilato, y el compuesto tartrato de sodio y potasio, el baño de electrodeposición puede contener trietanolamina, que actúa como agente de penetración que permite obtener mayor eficiencia en un intervalo de densidad de corriente mayor.
15

En una de las modalidades preferidas el compuesto trietanolamina se utiliza con una concentración de 50 a 60 ml/l, con una concentración óptima de 60 ml/l.
20

Los iones cinc pueden ser introducidos en el baño empleando sales solubles de cinc; pueden emplearse como sales de dichos iones el cloruro de cinc, óxido de cinc, sulfato de cinc. En una de las modalidades de la presente invención, los iones de cinc son introdu-
25

cidos como cloruro de cinc (ZnCl_2) que es comercialmente disponible.

La concentración de iones cinc en el baño electrolítico puede estar en el intervalo de 7 a 19 g/l, siendo 16.5 g/l la concentración, más adecuada; a concentraciones menores, el depósito puede poseer características no deseadas, por ejemplo que sean dendríticos. A concentraciones mayores a las del intervalo indicado, se obtienen depósitos en condiciones de baja eficiencia farádica, debido a la evolución simultánea de hidrógeno. Por estas razones, la concentración de ión cinc de 16.5 g/l es preferida para operaciones comerciales que permiten obtener la más alta eficiencia farádica y mejor calidad en la morfología del depósito.

El hidróxido de sodio, que actúa como sal conductora se encuentra en concentraciones de 130 a 180 g/l, siendo la concentración preferida 160 g/l. El pH final debe ser mayor de 13. El baño electrolítico es controlado a una temperatura de 21 a 30°C; resultados particularmente satisfactorios son obtenidos a 25°C.

20

El baño electrolítico puede ser operado en un intervalo de densidad de corriente de 0.5 a 7.5 A/dm² para electrodeposición en colgado y de 2.5 a 6 A/dm² para el electrodeposición en barril. La densidad de corriente óptima para la operación del baño depende de la concentración empleada de aditivos.

25

La duración de la electrodeposición puede variar dependiendo de la composición del baño, de la densidad de corriente empleada y del espesor deseado del recubrimiento; normalmente, para obtener un recubrimiento de 10 μm en colgado, se aplica una densidad de corriente de 2.5 A/dm² durante 14 minutos.

El baño y método de la presente invención no utiliza cianuros y se caracteriza por su versatilidad, control simple y estabilidad y es particularmente adaptable para la obtención de recubrimientos de cinc en colgado o en barril.

Con el propósito de ilustrar la composición y método de la presente invención, se muestran los siguientes ejemplos. Estos son propuestos para ilustrar el método y no para limitar el alcance de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1.

Se prepara un electrolito acuoso (solución A) conteniendo 16.5 g/l de cloruro de cinc, 160.0 g/l de hidróxido de sodio, 10 ml/l de poliamina cuaternaria, 7.5 ml/l de 1-bencil-piridin-3-carboxilato, 7.5 g/l de tartrato de sodio y potasio, 60 ml/l de trietanolamina. El pH debe ser mayor de 13. El electrolito es controlado a una temperatura cercana a 25°C; como cátodo se utiliza una placa de acero al

carbón (AISI 1018) y como ánodo, un ánodo soluble de cinc.

Utilizando la técnica de celda Hull, se aplica una densidad de corriente de 1.5 A/dm² durante 5 min. El recubrimiento es brillante con calidad comercial en el intervalo de densidad de corriente de 0.075 A/dm² hasta 7.5 A/dm².

Ejemplo 2

En una celda electrolítica con solución con la composición anterior, se colocan dos ánodos de cinc con 12 cm de separación. En medio de ellos, a 6 cm de distancia se coloca una placa de acero como cátodo. Se aplica una densidad de corriente de 2.3 A/dm² durante 14 min. El espesor obtenido fue de 8.73 μm, observándose una eficiencia del 87 %.

15

El depósito anterior es introducido a una cámara de niebla salina, conforme a la norma ASTM B117. La resistencia a la corrosión roja fue de 420 hrs.

20 Ejemplo 3

Se prepara un electrolito acuoso (solución A) conteniendo 16.5 g/l de cloruro de cinc, 130.0 g/l de hidróxido de sodio, 10 ml/l de poliamina cuaternaria, 7.5 ml/l de 1-bencil-piridin-3-carboxilato, 7.5 g/l de tartrato de sodio y potasio, 60 ml/l de trietalonamina. El pH

25

debe ser mayor de 13. El electrolito es controlado a una temperatura cercana a 25°C; como cátodo se utiliza una placa de acero al carbón (AISI 1018) y como ánodo, un ánodo soluble de cinc.

5 Utilizando la técnica de celda Hull, se aplica una densidad de corriente de 1.5 A/dm² durante 5 min. El recubrimiento es brillante con calidad comercial en el intervalo de densidad de corriente de 0.075 A/dm² hasta 7.5 A/dm².

10 Ejemplo 4

En una solución con la composición anterior, se colocan dos ánodos de cinc separados 12 cm. En medio de ellos, a 6 cm de distancia se coloca una placa de acero 1018 como cátodo. Se aplica
15 una densidad de corriente de 5 A/dm² durante 14 minutos. El espesor obtenido fue de 8.0 µm, observándose una eficiencia del 80%.

El depósito anterior es introducido a una cámara de niebla salina,
20 conforme a la norma ASTM B117. La resistencia a la corrosión roja fue de 420 hrs.

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducir
25 y obtener los resultados que mencionamos en la presente inven-

ción. Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, no obstante, si para la aplicación de estas modificaciones en una estructura determinada o en el proceso de manufactura del mismo, se requiere de la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dichas estructuras deberán ser comprendidas dentro del alcance de la invención.

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficientemente la invención, se considera como novedad y por lo tanto se reclama como propiedad lo expresado y contenido en las siguientes cláusulas reivindicatorias.

1. Preparación de solución electrolítica alcalina libre de cianuros para depositar cinc, del tipo que consiste en la mezcla de fuente de iones a depositar, abrillantadores, agentes de penetración, sales para hacer conductor el baño y agente nivelador, **caracterizado** porque los pasos para la preparación del agente nivelador consiste en:

a) en un recipiente se mezclan, con agitación, constante, n moles de dietanolamina (donde n es un entero positivo) con 3 ml de agua por cada mol de reacción; se agrega a esta solución, poco a poco n moles (donde n es igual a la n de la dietanolamina) de epíclorohidrin; se mantiene en reflujo la reacción entre estas sustancias durante al menos 6 hrs, a una temperatura entre 90 y 100°C; enfriar hasta una temperatura de entre 40°C y 50°C, dejando en reflujo a esta temperatura durante al menos 16 hrs; enseguida se agrega 24 ml de agua por cada mol de producto de reacción;

b) al producto del paso anterior se agregan 6 ml de agua por cada mol de dietanolamina agregado en el paso anterior, manteniendo agitación, agregando asimismo n moles de trietilamina; se calienta hasta reflujo, manteniéndolo durante 3 horas.

2. Solución electrolítica para depositar cinc del tipo que comúnmente comprende la fuente de iones a depositar, abrillantadores, agentes de penetración y sales para hacer conductor el baño, **caracterizado** porque dicha fuente de iones a depositar son cloruros, y por comprender además el nivelador obtenido mediante el proceso descrito en la reivindicación 1.

3. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el agente abrillantador primario es el compuesto 1-bencil-piridin-3-carboxilato.

4. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** además porque el agente abrillantador secundario es tartrato de sodio y potasio.

5. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** además porque el aditivo de penetración es trietanolamina.

6. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** además porque la fuente de iones cinc es cloruro de cinc, en una concentración entre 7 y 20 g/l.

7. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en la reivindicación 2, **caracterizado** porque el producto obtenido de la reivindicación 1 se encuentra en una concentración de 7.5 hasta 10 ml/l.

5

8. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en la reivindicación 3, **caracterizado** porque el compuesto 1-bencil piridin-3-carboxilato está presente en concentración entre 5 a 10 ml/l.

10

9. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en la reivindicación 4, **caracterizado** también el tartrato de sodio y potasio se encuentra en una concentración de entre 5 y 10 g/l.

15

10. Solución electrolítica para depositar cinc, tal y como se reclama en la reivindicación 5, **caracterizado** también porque la trietanolamina se encuentra en una concentración de entre 50 a 60 ml/l

20

25

PA/9/2002/011055

18

R E S U M E N

La presente invención está relacionada con la industria de de los recubrimientos electrolíticos. Más específicamente se relaciona con el electro-depósito de cinc en medio alcalino no cianurado y el baño que permite llevar a cabo dicho depósito, así como el aditivo que deberá agregarse al baño para su adecuado funcionamiento. La ventaja de esta invención es proveer un baño electrolítico alcalino no cianurado para la obtención de recubrimientos de cinc de excelente calidad; conteniendo agentes nivelantes y agentes abri-
10 llantadores para incrementar el brillo del recubrimiento obtenido permitiendo que las aguas de desecho generadas puedan ser fácilmente tratadas y recicladas y logrando un recubrimiento de cinc con capacidad protectora contra la corrosión de alrededor de 420
15 horas en cámara salina. Este baño se caracteriza por incluir una poliamina cuaternaria obtenida por el siguiente proceso: a) en un recipiente se mezclan, con agitación, constante, n moles de dietanolamina con 3 ml de agua por cada mol; se agrega paulatinamente n moles de epíclorhidrin; b) al producto del paso anterior se agre-
20 gan 6 ml de agua por cada mol de dietanolamina agregado en el paso anterior, manteniendo agitación, agregando asimismo n moles de trietilamina.