



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 772**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C25D 3/02 (2006.01)

C25D 3/22 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 3/20 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06829660 .7**

96 Fecha de presentación : **15.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1969032**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54

Título: **Polímeros reticulados, baños de galvanizado que contienen éstos, así como su uso.**

30

Prioridad: **15.12.2005 DE 10 2005 060 030**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2011

73

Titular/es: **Coventya GmbH
Stadtring Nordhorn 116
33334 Gütersloh, DE**

72

Inventor/es: **Jiménez, Alexander y
Kühler, Thorsten**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

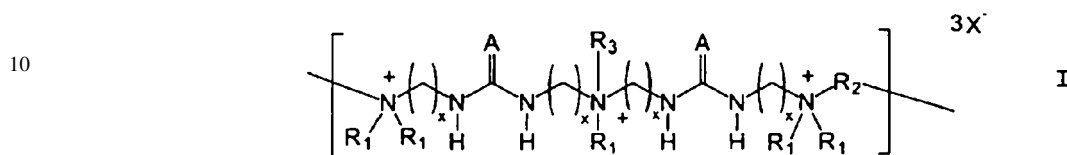
ES 2 361 772 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

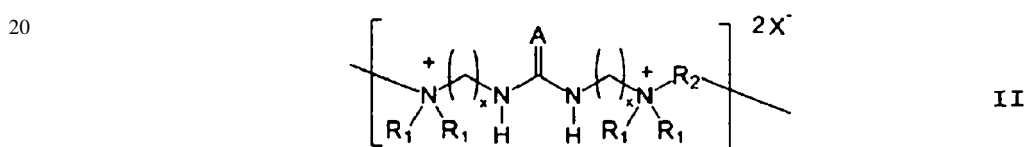
DESCRIPCIÓN

Polímeros reticulados, baños de galvanizado que contienen éstos, así como su uso.

5 La invención se refiere a polímeros que están constituidos por cadenas principales al menos parcialmente reticuladas construidas a partir de unidades de repetición de fórmula general I



y dado el caso unidades de repetición de fórmula general II



así como dado el caso por unidades de repetición de compuestos aza-aromáticos de cinco o seis miembros o heterociclos que contienen nitrógeno. Los polímeros de este tipo se usan como aditivo en baños de galvanizado ya que éstos hacen posible una mejor distribución del espesor de capa de la capa galvánica.

30 Para el recubrimiento galvánico de piezas con cinc se conocen desde hace muchos años tres procedimientos en principio diferentes. Se distingue entre baños ácidos, alcalinos cianúricos y alcalinos sin cianuro.

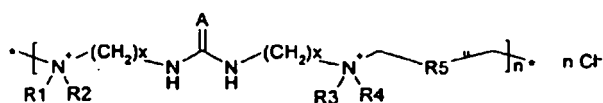
35 A partir de los baños ácidos se depositan capas de cinc brillantes con un rendimiento de corriente del 100% independientemente de la densidad de corriente. Esto conduce además a que se logre una distribución muy irregular del espesor de capa sobre piezas geoméricamente complicadas.

40 Los baños alcalinos no muestran esta desventaja de manera tan acentuada ya que aquí el rendimiento de corriente disminuye al aumentar la densidad de corriente. Entretanto, los baños cianúricos se rechazan sustancialmente por razones de protección del medioambiente y de seguridad en el trabajo. Por tanto, para el cincado de piezas geoméricamente complicadas se ha impuesto desde hace algunos años el recubrimiento a partir de electrolitos alcalinos libres de cianuro.

45 A partir de disoluciones de cincato simples sólo pueden depositarse precipitados de cinc dendríticos rugosos que no son adecuados para la aplicación industrial. Por tanto, a estos baños se añadieron productos de reacción poliméricos de aminas y epíclorhidrina como los llamados refinadores de grano. No obstante, aquellos baños sufren una restricción de las densidades de corriente y concentraciones de metales aplicables y frecuentemente conducen a bajos rendimientos de corriente.

50 Estos simples productos de reacción de amina-epíclorhidrina se sustituyen en los procedimientos modernos por el uso de polímeros que contienen grupos urea para conseguir una mejora adicional de la distribución del espesor de capa, así como de las densidades de corriente y concentraciones de metales aplicables. Los documentos US 5.405.523 y US 5.435.898 describen el uso de polímeros correspondientes como aditivos en baños alcalinos para la deposición de capas de cinc y de aleaciones de cinc. Estos compuestos se basan en la siguiente fórmula general I:

Fórmula 1



A = O, S, NH

x = 2, 3

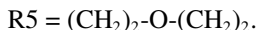
R1, 2, 3, 4 = Me, Et, Pr, HO-CH₂-CH₂, (CH₂)₂-[O-(CH₂)₂]_y-OH (y = 0-6)

R5 = CH₂-CH(OH)-CH₂, (CH₂)₂-O-(CH₂)₂, (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂, CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH(OH)-CH₂, CH₂-O-(CH₂)₂

65

ES 2 361 772 T3

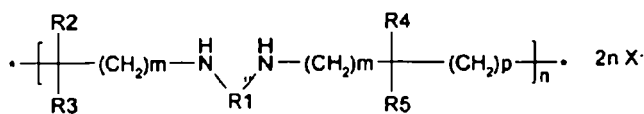
Un compuesto de este tipo frecuentemente usado en el cincado galvánico es Mirapol WT de Rhodia con $A = O$, $x = 3$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = Me$ y



La preparación de tales compuestos se describe, entre otros, en el documento US 4.157.338.

Recientemente se propusieron aditivos para la deposición de capas de cinc y de aleaciones de cinc que en lugar de la función éter presentaban un espaciador de alqueno para la unión de las unidades de amonio. La preparación y el uso de estos aditivos de fórmula general 2 se describen en los documentos DE 198 40 019 C1 y EP 1 075 553 B1.

Fórmula 2



$R_1 = CO, CO-(CH_2)_q-CO$ ($q = 2-6$)

$R_{2,3,4,5} = Me, Et, HO-(CH_2)_2$

$X = Cl, Br, I$

$m = 2, 3$

$n > 2$

$p = 3 - 12$

$q = 2 - 6$

Un compuesto de este tipo con $R_1 = CO$,

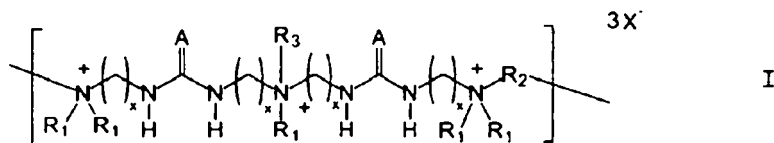
$R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = Me$, $m = 3$ y $p = 3$ se comercializa bajo el nombre comercial BC915 de la empresa BrookChem.

Todos estos aditivos tienen en común que a este respecto se trata de aditivos que se basan en sistemas de polímeros lineales. En el caso de los aditivos conocidos por el estado de la técnica, el problema de conseguir una mejora de la distribución del espesor de capa con al mismo tiempo densidades de corriente aceptables sólo puede resolverse con gran dificultad. Los aditivos conocidos por el estado de la técnica tampoco pueden proporcionar a este respecto resultados completamente satisfactorios.

En el documento WO 2005/093132 A1 se describe un baño de galvanizado de cinc que contiene iones cinc y un agente aclarador. El agente aclarador es a este respecto una poliamina o una mezcla de poliaminas que presentan un grupo amonio cuaternario.

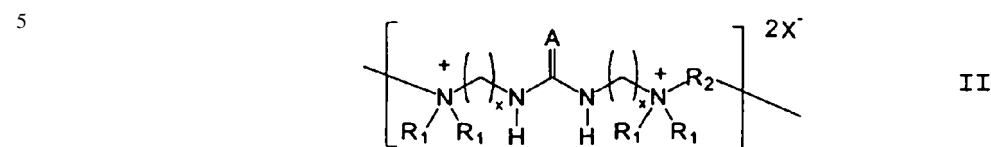
Sobre esta base, es objetivo de la presente invención proporcionar como aditivo compuestos adecuados que hagan posible una distribución del espesor de capa mejorada a la mayor densidad de corriente posible y a la mayor concentración de metal posible en el baño galvánico. Este objetivo se alcanza mediante el polímero genérico con las características caracterizadoras de la reivindicación 1, el procedimiento para su preparación con las características de la reivindicación 9 y mediante el baño de galvanizado genérico con las características caracterizadoras de la reivindicación 12. Las otras reivindicaciones dependientes muestran variantes ventajosas. En la reivindicación 17 se proporcionan los usos del polímero según la invención.

Según la invención se proporciona un polímero con cadenas principales poliméricas al menos parcialmente reticuladas construidas a partir de unidades de repetición de fórmula general I



ES 2 361 772 T3

y dado el caso a partir de unidades de repetición de fórmula general II



con

15 A seleccionado del grupo constituido por O, S y NH,

R₁ respectivamente, independientemente entre sí, alquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado e hidroxialcoxi C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado,

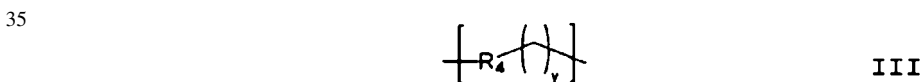
20 R₂ respectivamente, independientemente entre sí, alquileno C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialquileno C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado e hidroxialcoxi C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado,

25 R₃ respectivamente, independientemente entre sí, alquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialcoxi C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, alquileno C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialquileno C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, alquilenoxi C₁-C₈ de cadena lineal o ramificado, una unidad de repetición de fórmulas generales II o III y/o un enlace sencillo,

X⁻ un ión adecuado como contraión para los iones amonio cuaternario y

30 x = 2 ó 3,

así como dado el caso a partir de unidades de repetición de fórmula general III



40 en la que R₄ se selecciona del grupo de los compuestos aza-aromáticos de cinco o seis miembros con al menos dos átomos de nitrógeno o sus derivados sustituidos, y = 1 a 6. También es posible que R₄ sea un heterociclo que contiene nitrógeno con al menos dos átomos de nitrógeno. A este respecto, en el polímero según la invención pueden estar contenidas de 10 a 300 unidades de repetición de fórmula general I y de 0 a 300 unidades de repetición de las fórmulas generales II y III.

45 El presente polímero destaca ahora en comparación con los aditivos conocidos por el estado de la técnica porque mediante al menos respectivamente uno de los restos R₃ de dos unidades de repetición de fórmula general I existe una reticulación de las cadenas principales. En otras palabras, dos cadenas principales con unidades de repetición de fórmula I contenidas respectivamente en ellas pueden formar respectivamente puentes mediante los restos R₃, es decir, estar reticuladas. Entonces, el resto R₃ es en un caso un enlace sencillo, en otro caso un grupo según R₂, por ejemplo, un grupo alquileno. A este respecto, una reticulación de dos o más cadenas principales entre sí puede realizarse respectivamente en la posición R₃ de las unidades de repetición respectivas de fórmula general I.

55 Sorprendentemente pudo mostrarse que los polímeros que presentan la estructura según la invención presentan propiedades claramente mejoradas con respecto a la distribución del espesor de capa en baños de galvanizado. Los polímeros según la invención se diferencian del estado de la técnica en que después de la policondensación presentan ramificaciones y forman redes. Estos polímeros ramificados pueden influir positivamente en la distribución del espesor de capa incluso a concentraciones más bajas que en el caso de los aditivos de polímeros conocidos por el estado de la técnica o pueden hacer posible una mejor distribución del espesor de capa.

60 En otra forma de realización preferida, los restos R₁ se seleccionan respectivamente, independientemente entre sí, del grupo constituido por metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxietilo y -(CH₂)₂-[O-(CH₂)₂]_z-OH con z = 0 a 6. Preferiblemente, el compuesto aza-aromático o el heterociclo que contiene nitrógeno pueden estar sustituidos con al menos un resto R₄ seleccionado de grupos alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificados. A este respecto, el compuesto aza-aromático se selecciona preferiblemente del grupo constituido por imidazol, pirazol, pirazidina, pirimidina, pirazina, triazina y tetrazina. El heterociclo que contiene nitrógeno es, por ejemplo, piperazina o imidazolidina.

ES 2 361 772 T3

Tanto los compuestos aza-aromáticos como también los heterociclos que contienen nitrógeno pueden estar sustituidos a este respecto con al menos un resto R_7 seleccionado del grupo de los alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificado o presentan heteroátomos como, por ejemplo, átomos de azufre o oxígeno.

5 Una forma de realización especialmente preferida del polímero se basa en la fórmula general I en la que $A = O$, R_1 respectivamente = metilo y R_2 se selecciona respectivamente, independientemente entre sí, del grupo constituido por alquileo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado, hidroxialquileo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado y alquilenoxi C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado. R_3 puede tener a este respecto el significado previamente mencionado.

10 A este respecto, una reticulación de las cadenas principales se realiza mediante cada 3° a cada 20° , especialmente cada 3° a cada 13° , resto R_3 de una unidad de repetición de fórmula general I.

15 El polímero según la invención presenta preferiblemente un peso molecular medio en el intervalo de 1000 a 200000 g/mol, preferiblemente de 10000 a 100000 g/mol.

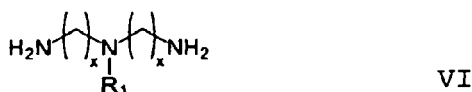
20 Como X^- se consideran todos los iones adecuados como contraión, prefiriéndose aquí halogenuros, especialmente Cl^- , Br^- o I^- . Según la invención también se proporciona un procedimiento para la preparación del polímero según la invención en el que en una primera etapa se hace reaccionar urea o sus heteroanálogos de fórmula general IV



25 con A seleccionado del grupo constituido por O, S, NH,
con una N,N-dialquilaminoalquilamina de la fórmula general V.



35 y una N,N-bis-(aminoalquil)-alquilamina de fórmula general VI



45 con R_1 seleccionado respectivamente, independientemente entre sí, del grupo constituido por alquilo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado, hidroxialquilo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado e hidroxialcoxi C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado

50 con formación de compuestos de di y tri-*terc*-amina y el producto de reacción se hace reaccionar en una segunda etapa con un dihalogenuro de alquilo de fórmula general VII



55 Preferiblemente, la reacción en la primera etapa se realiza a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C con agitación, pudiendo evacuarse adicionalmente el amoniaco que se forma.

En la segunda etapa, los compuestos de di y tri-*terc*-amina se disuelven preferiblemente en agua y a continuación se añade lentamente el dihalogenuro de alquilo con agitación a temperaturas en el intervalo de 60 a 200°C.

60 Según la invención también se proporciona un baño de galvanizado para la deposición galvánica de metales y/o aleaciones de metales. Éste contiene al menos un ión metálico e ión hidróxido adecuados para la deposición galvánica. Es esencial según la invención que el baño de galvanizado contenga adicionalmente como aditivo un polímero según la invención como se ha descrito previamente.

65 Preferiblemente, en el baño de galvanizado están contenidos iones cinc de manera que el baño de galvanizado puede utilizarse para la deposición de cinc. Otros iones metálicos que pueden estar contenidos en el baño de galvanizado son iones cobalto, níquel, manganeso, hierro y estaño.

ES 2 361 772 T3

El baño de galvanizado presenta preferiblemente una concentración del polímero de 0,1 a 5 g/l, especialmente de 0,3 a 1,5 g/l.

Evidentemente, el baño de galvanizado puede contener otros aditivos conocidos por el estado de la técnica. Aditivos habituales son, por ejemplo, aldehídos aromáticos, poli(alcoholes vinílicos), compuestos de piridinio cuaternario, nicotinas cuaternarios, poliglicoles y sus derivados, poliaminas alifáticas, polímeros alifáticos con átomos de nitrógeno terciario y cuaternario, productos de reacción de aminas alifáticas y aromáticas con epiclohidrina, formadores de complejos, gluconatos, citratos, tartratos, silicatos, tiocompuestos y aminoalcoholes como DEA, TEA o monoetanolamina.

El polímero según la invención se usa como aditivo en la deposición galvánica de metales y/o aleaciones de metales.

El objeto según la invención se explicará más detalladamente mediante las siguientes figuras y ejemplos sin pretender que éste se limite a las formas de realización especiales aquí descritas.

La Fig. 1 muestra un esquema de reacción para la preparación de los polímeros según la invención.

La Fig. 2 muestra mediante un croquis la instalación experimental para una celda de Jiggle para investigar la distribución del espesor de capa.

La Fig. 3 muestra mediante un diagrama la comparación de aditivos según la invención en comparación con aditivos conocidos por el estado de la técnica con respecto al espesor de capa.

La Fig. 4 muestra la distribución del espesor de capa para un polímero según la invención, así como para un polímero conocido por el estado de la técnica.

Ejemplo 1

Síntesis del precursor B (m)

(m + 1) n₀ moles de urea,

(2 m) n₀ moles de N,N-dimetilaminopropilamina

n₀ moles de N,N-bis-(aminopropil)-metilamina

se calientan con agitación vigorosa en el transcurso de 3 h hasta 150-160°C, a continuación 90 min hasta aproximadamente 200°C (temperatura interna).

El amoníaco formado a partir de aproximadamente 100°C se evacúa mediante el refrigerador. (Después del final de la reacción, el amoníaco todavía presente en la mezcla de reacción, el producto de partida sin reaccionar, así como la urea formada en el fondo en el refrigerador, pueden eliminarse mediante calentamiento (> 120°C) a alto vacío/vacío por chorro de agua).

Se obtiene B(m) como líquido altamente viscoso de color débilmente amarillo (véase la Tabla 1).

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1:

m	Urea		N,N-Dimetilaminopropilamina		N,N-Bis-(aminopropil)-metilamina		Tamaño del lote (Σ) volumen de líquido)	Masa (100 %) del precursor
	moles	g	moles	g	moles	g		
3	0,4	24,02	0,6	61,31	0,1	14,53	90	$B(m) =$ $[(m-1)$ $M(4a) +$ $M(4b)] n_0$ g
4	2,0	120,12	3,2	326,98	0,4	58,10	459	
6	0,7	42,04	1,2	122,62	0,1	14,53	164	
10	0,55	33,03	1,0	102,18	0,05	7,26	133	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

ES 2 361 772 T3

Ejemplo 2

Síntesis de aditivos reticulados

5 El compuesto de di-/tri-*terc*-amina (precursor B (m)) se disuelve en agua (la cantidad de agua se elige de forma que el producto se obtenga en forma de una disolución de aproximadamente el 40%) y se calienta a 70-95°C. El dihalogenuro se añade con agitación en el transcurso de aproximadamente 40 min, la temperatura del baño se aumenta después de agitar 1 h a 100-105°C durante otras 3 h (a continuación, si se requiere, el dihalogenuro en exceso puede separarse por destilación como azeótropo con agua).

10 Se obtiene un líquido viscoso de incoloro a amarillo dependiendo del contenido de agua (véase la Tabla 2).

TABLA 2

15

20
25
30
35
40

Nº	M	Compuesto de di-/tri- <i>terc</i> -amina			Compuesto de dihalógeno	
		n_0	Átomos de N terciario: $(2m + 1) n_0$	Masa B (m) = $[(m-1) M(4a) + M(4b)] n_0$	$(m + \frac{1}{2}) n_0$	Masa
1	3	0,029 moles	0,20 moles	24,64 g	0,10 moles	14,30 g de BCEE
2						15,51 g de DCH
3						24,40 g de DBH
4						63,80 g de TMCB
5	4	0,05 moles	0,45 moles	54,63 g	0,225 moles	32,18 g de BCEE
6						34,89 g de DCH
7						54,90 g de DBH
8						32,40 g de TMCB
9	6	0,015 moles	0,20 moles	23,90 g	0,10 moles	14,30 g de BCEE
10	10	0,010 moles	0,20 moles	23,57 g	0,10 moles	14,30 g de BCEE

BCEE = éter bis(2-cloroetilico), DCH = 1,6-diclorohexano, DBH = 1,6-dibromohexano, TMCB = 1-bromo-3-cloropropano

45 Para investigar las propiedades de los aditivos se realizaron distintos experimentos comparativos. La realización y los resultados se describen en los Ejemplos 4 a 7.

50 Ejemplo 3

Síntesis de polímeros reticulados con unidades de repetición heterocíclicas

55 El compuesto de di-/tri-*terc*-amina y los compuestos heterocíclicos se disuelven en agua (la cantidad de agua se elige de forma que el producto se obtenga en forma de una disolución de aproximadamente el 40%) y se calientan a 70 a 95°C. El dihalogenuro se añade en el transcurso de aproximadamente 60 min con agitación, la temperatura del baño se aumenta después de agitar aproximadamente 1 h a aproximadamente 100 a 105°C durante otras 3 h (a continuación, si se requiere, el dihalogenuro en exceso puede separarse por destilación como azeótropo con agua).

60 Se obtiene un líquido viscoso de incoloro a amarillo dependiendo del contenido de agua (véase la Tabla 3).

65

ES 2 361 772 T3

TABLA 3

Nº	m	Compuesto de di-/tri-terc-amina			Heterociclo		Compuesto de dihalógeno	
		n/mol	Átomos de N terciario (2m+1) n/mol	Masa de B (m)	n/mol	Masa	N/mol	Masa
11	3	0,029	0,2	24,7 g	0,02	2,3 g de N,N'-dimetil-piperazina	0,1	15,7 g de TMCB
12	4	0,044	0,4	50 g	0,037	2,5 g de imidazol	0,24	38 g de TMCB

Ejemplo 4

Composición del electrolito

Hidróxido sódico	NaOH	125 g/l
Óxido de cinc	ZnO	17,4 g/l (se corresponde con 14 g/l de cinc)
Estabilizador		20 ml/l
Aditivo de brillo		0,5 ml/l

aditivos que van a probarse (disoluciones al 40%) 4 ml/l

Realización de la investigación en la celda de HULL

Los electrolitos bien mezclados se añaden a la celda de HULL. Una chapa de la célula de HULL de acero cincada se descincó con ácido clorhídrico semiconcentrado, se desengrasó anódicamente durante 2 min a 6 A y se decapó durante 20 s con ácido sulfúrico del 10%. Después de cada etapa de preparación se lava minuciosamente con agua. La chapa se recubre en la celda de HULL durante 15 min a 1 A (temperatura ambiente). Como ánodo sirve un ánodo de acero previamente decapado en ácido clorhídrico semiconcentrado. Después de la galvanización, la chapa se lava con agua desionizada, se aclara durante 5 s en ácido nítrico del 0,5%, se lava de nuevo con agua desionizada y se seca con papel absorbente.

El espesor de capa se determina con espectroscopía de fluorescencia por rayos X en dos puntos de medición. El primer punto de medición se encuentra alejado 2,5 cm del borde izquierdo de la chapa, el segundo 8,5 cm. La relación del espesor de capa en el segundo punto de medición con respecto en el primer punto de medición es una medida del poder de penetración del electrolito. Cuanto mayor sea este valor, mejor será la distribución de metal. A un valor de 1, el espesor de capa es el mismo en casi todo el intervalo de densidad de corriente. Los resultados se exponen en la Tabla 4.

TABLA 4

Nº	Aditivo del ensayo nº	Grado de brillo	Poder de penetración
13	Mirapol WT (60 %)	Semibrillante	0,44
14	Mirapol WT (40 %)	Semibrillante	0,49
15	1 (40 %)	Brillante	0,71
16	2 (40 %)	Mate, empañado	0,87
17	5 (52 %)	Brillante	0,56
18	6 (62 %)	Mate, empañado	1,00
19	9 (40 %)	Brillante	0,61
20	10 (40 %)	Brillante	0,59

ES 2 361 772 T3

En comparación con Mirapol WT, todos los aditivos investigados muestran una mejora de la distribución de metal/poder de deposición.

5 Ejemplo 5

Composición del electrolito:

10	Hidróxido sódico	NaOH	120 g/l
	Cinc	Zn ²⁺	10,5 g/l
	Na ₂ EDTA (10 %)		4 ml/l
15	Tiourea (90 g/l)		0,8 ml/l
	Aditivo (como sustancia sólida)		600 mg/l

20 Las chapas se recubren análogamente al experimento anteriormente descrito durante 10 minutos a 2 A. Los resultados se exponen en la Tabla 5. Para determinar las propiedades de los aditivos, el espesor de capa se determina en dos puntos de medición a 2,5 cm y 7,5 cm del borde izquierdo de la chapa. Como medida para la distribución de metal se dividen los espesores de capa en el punto 1 y el punto 2. Cuanto más baja sea la relación r, mejor será la distribución de metal.

25 TABLA 5

Nº	Aditivo del ensayo nº	Grado de brillo	r	
30	21	Mirapol WT	Semibrillante	1,55
	22	BC 915	Semibrillante	1,72
	23	1	Brillante	1,11
35	24	5	Semibrillante	1,33
	25	8	Semibrillante	1,60

40 La distribución de metal es mejor en todos los aditivos investigados que en las sustancias de comparación.

Ejemplo 6

45 Composición del electrolito

50	Hidróxido sódico	NaOH	120 g/l
	Cinc	Zn ²⁺	10,5 g/l
	Na ₂ EDTA (10 %)		4 ml/l
	Tiourea (90 g/l)		0,8 ml/l
55	Aditivo (como sustancia sólida)		600 mg/l
	N-bencilnicotinatobetaina (3,6 %)		4 ml/l

60 Realización de la investigación en la celda de Jiggle

Se recubren chapas de ensayo en una llama celda de Jiggle durante 30 min a 3 A. La instalación experimental se esquematiza en la Fig. 2. El volumen de electrolito asciende a 1 litro. En el caso de la chapa del cátodo se trata de una chapa de acero de 20 cm de longitud total y 3,5 cm de ancho que como se indica en el croquis está doblada. El cátodo se mueve verticalmente durante el recubrimiento. Como ánodo sirve un ánodo de acero. Después del D recubrimiento, 65 las chapas de acero cincadas se lavan con agua desionizada, se aclaran durante 15 s en ácido nítrico del 0,5%, se lavan de nuevo con agua desionizada y se secan con absorbente.

ES 2 361 772 T3

El espesor de capa se mide en los puntos esbozados en la figura sobre el lado de la chapa orientado hacia el ánodo y alejado del ánodo.

5 En el modo y manera descritos se investigaron las sustancias comparativas Mirapol WT y BC 915, así como las sustancias de los experimentos nº 5 y nº 8. Los resultados de la medición de los espesores de capa se representan gráficamente en la Fig. 3. Se aprecia claramente una distribución esencialmente más uniforme del espesor de capa sobre la chapa usando los compuestos según la invención.

10 Ejemplo 7

Composición del electrolito

15	Hidróxido sódico	NaOH	120 g/l
	Cinc	Zn ²⁺	12 g/l
	Performa 260 Brightener RAC		0,5 ml/l
20	Performa 260 Stabilisator		75 ml/l
	Performa 260 Base Fe		2,5 ml/l
25	Aditivo (como sustancia sólida)		800 mg/l

Realización de la investigación en la celda de Hull para la deposición de capas de aleaciones de cinc-hierro

30 Las chapas en las celdas de Hull se recubren análogamente al ensayo descrito en el Ejemplo 4 durante 15 min a 2 A. El espesor de capa se mide en 9 puntos de medición sobre la chapa a la distancia respectivamente de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 cm del borde izquierdo. El resultado de la investigación para el compuesto del ensayo 8 y Mirapol WT se representa comparativamente en la Fig. 4. Se aprecia que usando el compuesto según la invención se consigue una distribución de metal claramente mejor. Además, el rendimiento de corriente en el intervalo de baja densidad de corriente es mejor que usando Mirapol WT (punto de medición 7, 8, 9).

35

40

45

50

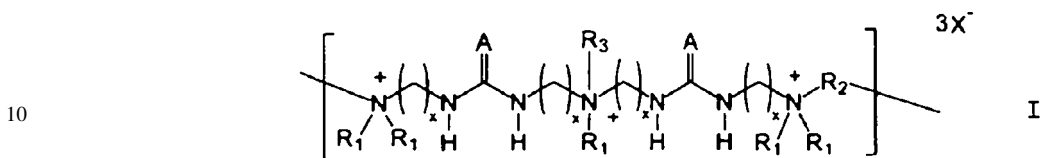
55

60

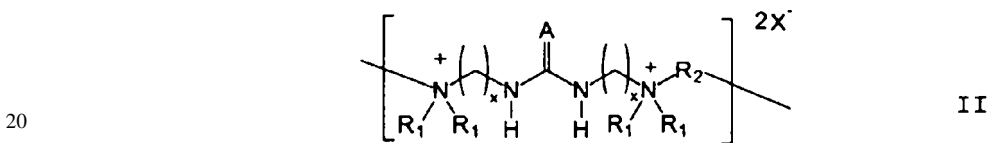
65

REIVINDICACIONES

1. Polímero con cadenas principales poliméricas al menos parcialmente reticuladas construidas a partir de unidades de repetición de fórmula general I



y dado el caso unidades de repetición de fórmula general II



con

A seleccionado del grupo constituido por O, S, NH,

R₁ respectivamente, independientemente entre sí, seleccionado del grupo constituido por alquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialquilo C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado e hidroxialcoxi C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado y

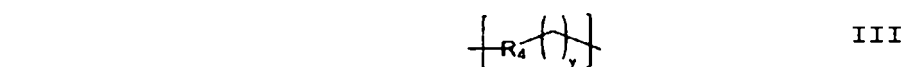
R₂ respectivamente, independientemente entre sí, seleccionado del grupo constituido por alquileno C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado, hidroxialquileno C₁ a C₅ de cadena lineal o ramificado y alquilenoxi C₁ a C₈ de cadena lineal o ramificado,

R₃ respectivamente, independientemente entre sí, R₁, R₂, una unidad de repetición de fórmulas generales II o III y/o un enlace sencillo,

X⁻ respectivamente, independientemente entre sí, un ión adecuado como contraión para los iones amonio cuaternario,

x = 2 ó 3,

así como dado el caso unidades de repetición de fórmula general III



en la que R₄ se selecciona del grupo de los compuestos aza-aromáticos de cinco o seis miembros o heterociclos que contienen nitrógeno con al menos dos átomos de nitrógeno o sus derivados sustituidos e y = 1 a 6,

caracterizado porque mediante al menos respectivamente uno de los restos R₃ de dos unidades de repetición de fórmula general I existe una reticulación de las cadenas principales.

2. Polímero según la reivindicación 1,

caracterizado porque R₁ se selecciona respectivamente, independientemente entre sí, del grupo constituido por metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxiethyl y -(CH₂)₂-[O-(CH₂)₂]_z-OH con z = 0 a 6.

3. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque el compuesto aza-aromático se selecciona del grupo constituido por imidazol, pirazol, pirazidina, pirimidina, pirazina, triazina y tetrazina.

ES 2 361 772 T3

4. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque el compuesto aza-aromático y/o el heterociclo que contiene nitrógeno están sustituidos con al menos un resto R_4 seleccionado del grupo de alquilos C_1 - C_8 de cadena lineal y ramificados y/o presentan otros heteroátomos.

5. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque el heterociclo que contiene nitrógeno es piperazina o imidazolidina.

6. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque

$A = O$,

R_1 respectivamente metilo,

R_2 se selecciona respectivamente, independientemente entre sí, del grupo constituido por alquileo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado, hidroxialquileo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado y alquilenoxi C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado y

$R_3 = R_3 = R_1, R_2$ y/o un enlace sencillo,

en el que mediante cada 3° a cada 20° , especialmente cada 3° a cada 13° , resto R_3 de dos unidades de repetición de fórmula general I existe una reticulación de las cadenas principales.

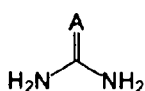
7. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque el polímero presenta un peso molecular medio en el intervalo de 1000 a 200000 g/mol, especialmente de 10000 a 100000 g/mol.

8. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque X^- es un halogenuro, especialmente Cl^- , Br^- o I^- .

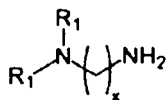
9. Procedimiento para la preparación de un polímero según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en una primera etapa se hace reaccionar urea o sus heteroanálogos de fórmula general IV



IV

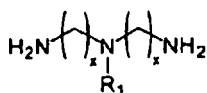
con A seleccionado del grupo constituido por O, S, NH,

con una N,N-dialquilaminoalquilamina de fórmula general V,



V

y una N,N-bis-(aminoalquil)-alquilamina de fórmula general VI

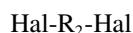


VI

con R_1 respectivamente, independientemente entre sí, seleccionado del grupo constituido por alquilo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado, hidroxialquilo C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado e hidroxialcoxi C_1 a C_8 de cadena lineal o ramificado

ES 2 361 772 T3

con formación de compuestos de di y tri-*terc*-amina y el producto de reacción se hace reaccionar en una segunda etapa con un dihalogenuro de alquilo de fórmula general VII



VII.

5

10. Procedimiento según la reivindicación 9,

caracterizado porque la reacción en la primera etapa se realiza a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C con agitación y se evacúa el amoníaco que se forma.

10

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 ó 10,

caracterizado porque en la segunda etapa los compuestos de di y tri-*terc*-amina se disuelven en agua y a continuación se añade lentamente el dihalogenuro de alquilo con agitación a temperaturas en el intervalo de 60 a 200°C.

15

12. Baño de galvanizado para la deposición galvánica de metales y/o aleaciones de metales que contienen al menos un ión metálico, iones hidróxido,

20

caracterizado porque

como aditivo está contenido un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 8.

25

13. Baño de galvanizado según las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque los iones metálicos son iones cinc.

30

14. Baño de galvanizado según una de las reivindicaciones 12 ó 13,

caracterizado porque los iones metálicos se seleccionan del grupo constituido por iones cobalto, níquel, manganeso, hierro y estaño.

35

15. Baño de galvanizado según una de las reivindicaciones 12 a 14,

caracterizado porque el polímero está contenido en una concentración de 0,1 a 5 g/l, especialmente de 0,3 a 1,5 g/l.

40

16. Baño de galvanizado según una de las reivindicaciones 12

45

caracterizado porque el baño de galvanizado contiene otros aditivos.

17. Uso del polímero según una de las reivindicaciones 1 a 8 como aditivo en la deposición galvánica de metales y/o aleaciones de metales.

50

55

60

65

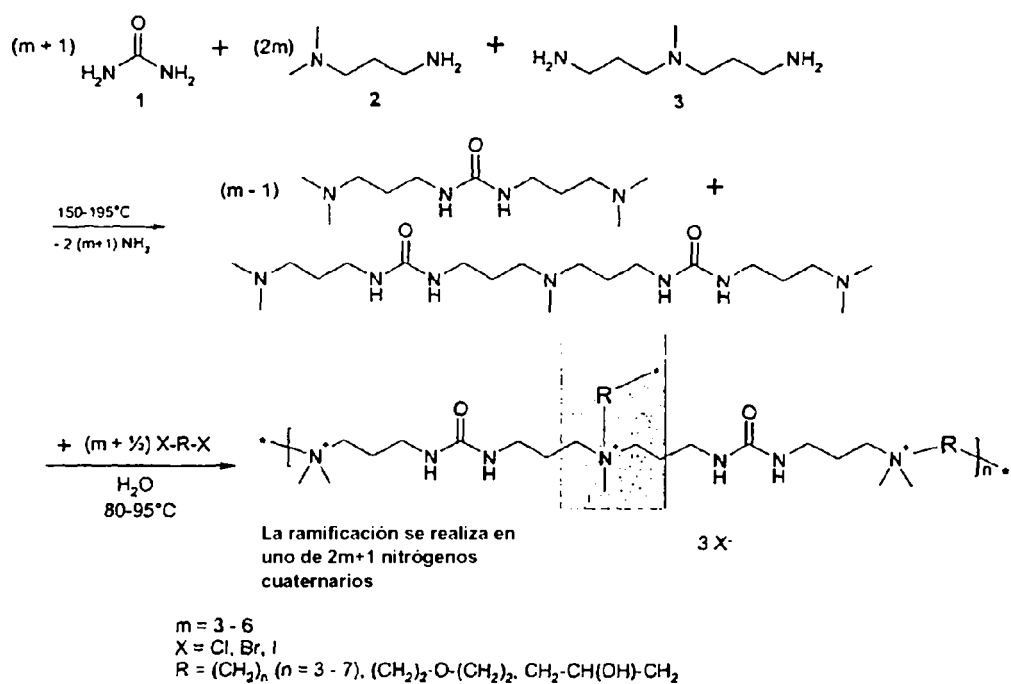


Fig. 1

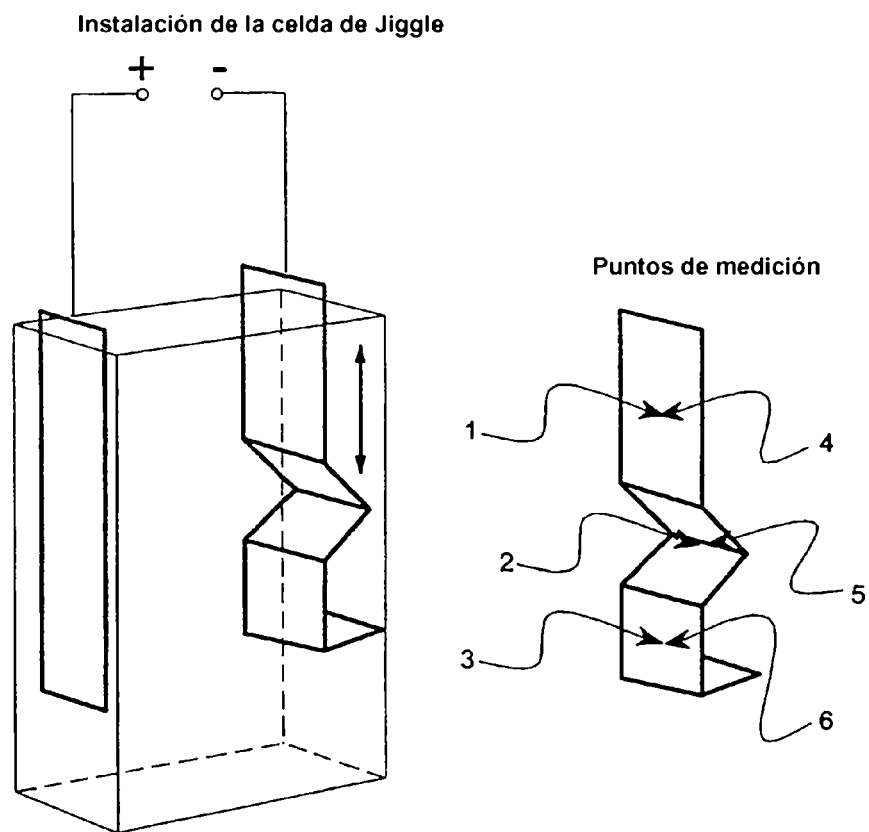


Fig. 2

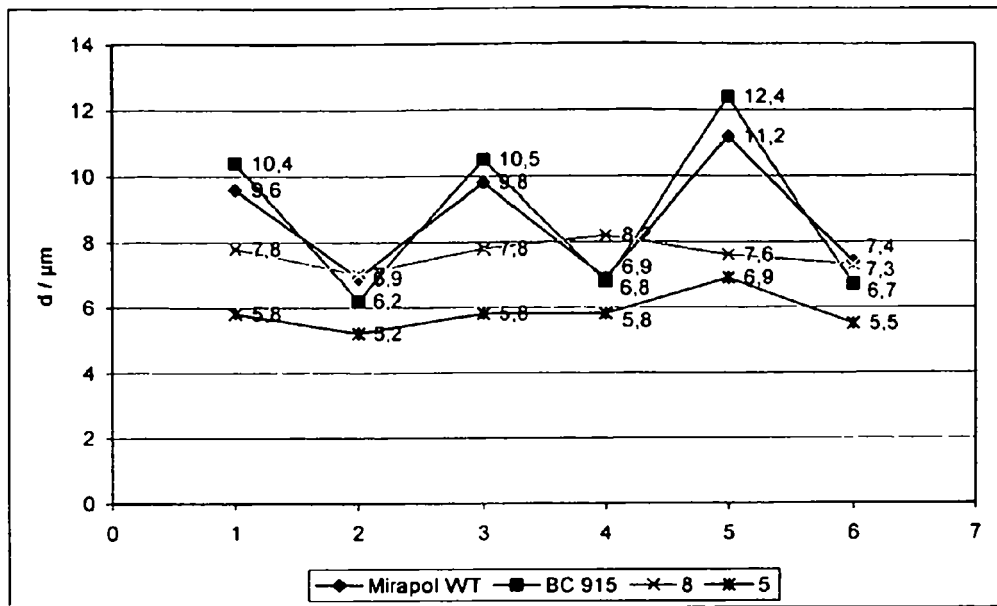


Fig. 3

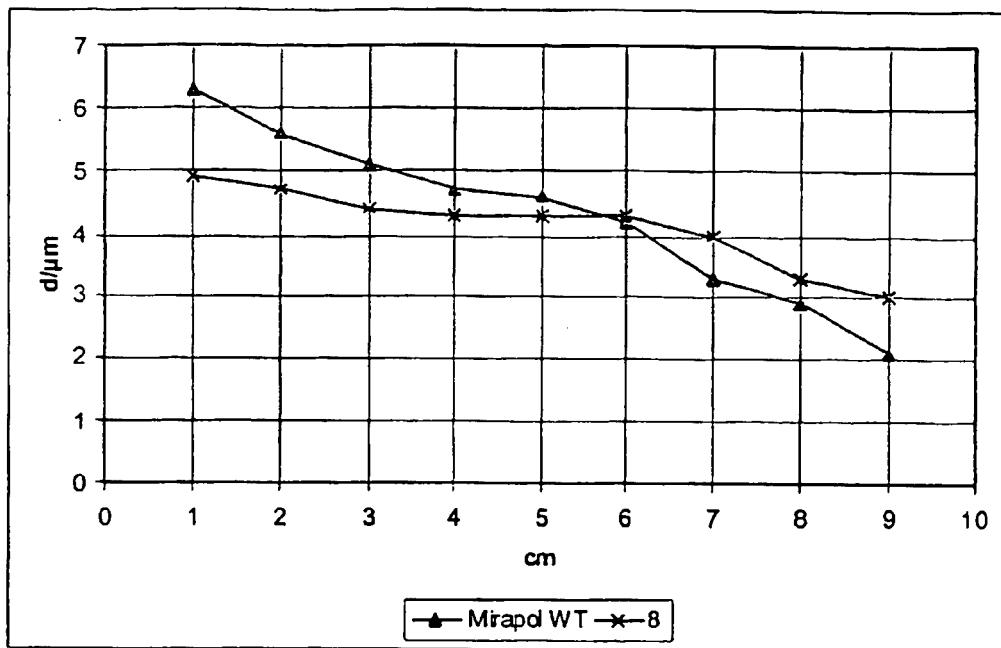


Fig. 4