

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 421 541**

(51) Int. Cl.:

C25D 3/56

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2002 E 02742350 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 1576208**

(54) Título: **Abrillantador para baño de galvanizado de cinc-níquel**

(30) Prioridad:

11.07.2001 US 903207

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.09.2013

(73) Titular/es:

**COVENTYA, INC. (100.0%)
4639 Van Epps Road
Brooklyn Heights OH 44131-1049, US**

(72) Inventor/es:

**ECKLES, WILLIAM E.;
ZINNI-KETTERING, BECKI A. y
FRISCHAUF, ROBERT E.**

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 421 541 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

Abrillantador para baño de galvanizado de cinc-níquel

Antecedentes de la invención**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un baño de galvanizado de cinc-níquel.

Descripción de la técnica anterior

El documento JP 1298192A desvela una solución de galvanizado de cinc-níquel alcalina libre de cianuro que tiene un pH superior a 13. La solución de galvanizado contiene 5-20 g/l de Zn²⁺, 0,4-4,0 g/l de Ni²⁺, 0,04 mol/l de uno o más agentes quelantes de amina seleccionados de N-aminoetiletanolamina, etilendiamina, dietilenetriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina, y una cantidad eficaz de un abrillantador, tal como un compuesto de piridina cuaternario.

La patente de EE.UU. nº 5.405.523 desvela un baño de galvanizado electrolítico de aleación de cinc que comprende un polímero de amonio cuaternario de ureíleno como agente abrillantador. El baño también puede contener un abrillantador complementario. Un abrillantador complementario adecuado que se enumera es ácido n-bencilnicotínico (sal de sodio). El níquel está enumerado como un metal que puede alearse con el cinc.

La patente de EE.UU. nº 4.889.602 desvela un baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel alcalino que comprende una amina alifática o polímero de una amina alifática en combinación con un ácido carboxílico hidroxialifático.

Las patentes de EE.UU. nº 4.071.418 y 4.071.419 desvelan la combinación de aminas con piridinas sustituidas tales como ácido nicotínico o nicotinamida para un baño de cinc.

La patente de EE.UU. nº 5.417.840 desvela un baño de galvanizado de cinc-níquel alcalino que comprende una poliamina tal como polietilenimina en combinación con un compuesto que contiene nitrógeno heterocíclico aromático tal como una sulfo-betaína, por ejemplo, ácido piridinio-N-propano-3-sulfónico; o un cloruro de piridinio tal como cloruro de N-carboximetilpiridinio.

25 Las patentes de EE.UU. nº 4.730.022 y 4.210.500 desvelan el uso de un compuesto de carboxilo aromático tal como 3-carboxilato de 1-bencil-piridinio o ácido 3-piridincarboxílico (ácido nicotínico) como abrillantador complementario en un baño de cinc alcalino. Los compuestos de carboxilo se usan en combinación con un abrillantador primario, tal como el producto de reacción de una poliamina y un sulfonato.

30 En el documento EPA-0 649 918 se describe un baño de galvanizado alcalino acuoso para la electrodepositación de un recubrimiento de aleación de cinc-níquel sobre un sustrato. Más particularmente, el documento EP-A-0 649 918 enseña un baño de galvanizado de cinc alcalino que comprende iones cinc, iones níquel, un abrillantador de amina y un compuesto que contiene nitrógeno heterocíclico aromático. El compuesto heterocíclico tiene la fórmula RN⁺-R¹-Y⁽⁻⁾^a(X⁻)^b en la que RN es un grupo que contiene nitrógeno heterocíclico aromático, R¹ es un grupo alquíleno o hidroxialquíleno, Y es -OSO₃, -SO₃-COOH, CONH₂ o -OH, X es un haluro, a y b=0 ó 1, y la suma de a + b=1.

35 El documento DE-U-295 04 276 enseña un baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel alcalino que incluye 3-carboxilato de bencilpiridinio. El 3-carboxilato de bencilpiridinio no es 3-carboxilato de N-metilpiridinio, ni es 3-carboxilato de bencilpiridinio funcionalmente análogo o equivalente a 3-carboxilato de N-metilpiridinio.

Resumen de la invención

40 La presente invención reside en un baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel alcalino que comprende iones cinc, iones níquel, un abrillantador primario y un abrillantador secundario, que es una amina alifática. El abrillantador primario es 3-carboxilato de N-metilpiridinio (o una sal del mismo, por ejemplo, sal de sodio o potasio del mismo).

Una amina alifática preferida es una polietilenimina.

Preferentemente, el baño de galvanizado electrolítico tiene un pH superior a aproximadamente 13.

Descripción de realizaciones preferidas de la invención

45 El baño de galvanizado electrolítico de la presente invención es un baño alcalino acuoso que tiene un pH que es

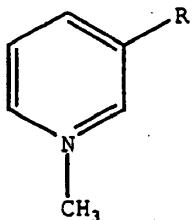
preferentemente superior a aproximadamente 13, y más preferentemente superior a aproximadamente 14. El baño contiene un componente alcalino inorgánico en una cantidad eficaz para lograr este pH. Pueden usarse cantidades de aproximadamente 50 gramos por litro a aproximadamente 200 gramos por litro, basadas en el baño de galvanizado electrolítico, del componente alcalino. Ejemplos de componentes alcalinos adecuados son derivados de metal alcalino tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico.

El baño de galvanizado electrolítico contiene una cantidad controlada de iones cinc y una cantidad controlada de iones níquel. La fuente para los iones cinc para el baño de galvanizado electrolítico puede ser cualquier compuesto de cinc que sea soluble en un medio acuoso alcalino. Ejemplos de compuestos de cinc que pueden añadirse al baño de galvanizado electrolítico son óxido de cinc, o una sal soluble tal como sulfato de cinc, carbonato de cinc, sulfamato de cinc y acetato de cinc. La concentración de iones cinc en el baño de galvanizado electrolítico es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 gramos por litro, preferentemente aproximadamente 4 a aproximadamente 50 gramos por litro (aproximadamente 4.000 a aproximadamente 50.000 ppm). A un pH superior a aproximadamente 13, la especie de cinc predominante en el baño es el ión cincato.

La fuente para los iones níquel para el baño de galvanizado electrolítico puede ser cualquier compuesto de níquel que pueda solubilizarse en una solución alcalina acuosa. Ejemplos de compuestos de níquel adecuados son una sal de ácido inorgánico u orgánico de níquel, tal como sulfato de níquel, carbonato de níquel, acetato de níquel, sulfamato de níquel y formiato de níquel. La concentración de iones níquel en el baño de galvanizado electrolítico puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 gramos por litro, (aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 ppm), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 gramos por litro a aproximadamente 3 gramos por litro (aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 3.000 ppm).

El baño de galvanizado electrolítico de la presente invención comprende una combinación de abrillantadores.

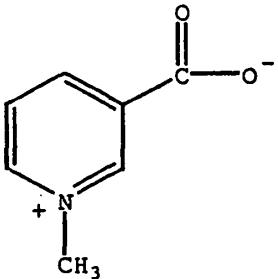
Un compuesto de N-metilpiridinio tiene la siguiente fórmula estructural:



en la que R es un grupo carboxilato o un grupo que puede experimentar hidrólisis alcalina a un grupo carboxilato. Para los fines de la presente solicitud, el término "compuesto de N-metilpiridinio" también pretende incluir sales del compuesto de N-metilpiridinio tales como sales de sodio o potasio del compuesto de N-metilpiridinio.

Ejemplos de grupos que son hidrolizables a un grupo carboxilato son carboxamidas, ésteres de carboxilato y nitrilos. Los ésteres de carboxilato del ácido N-metilnicotínico que son útiles como ésteres reaccionan con iones hidroxilo para formar el grupo carboxilato. Los nitrilos se hidrolizan a amidas y luego a carboxilatos y también son útiles.

El abrillantador primario en el baño de galvanizado electrolítico de la presente invención es 3-carboxilato de N-metilpiridinio (o sal del mismo). Este compuesto se conoce comúnmente como trigonelina o nicotinato de N-metilo y tiene un grupo carboxilato en la posición 3 del anillo de piridina como se muestra a continuación:



Un procedimiento de preparación de 3-carboxilato de N-metilpiridinio implica hacer reaccionar ácido nicotínico (C_5H_4NCOOH) con hidróxido sódico en una solución acuosa para producir nicotinato de sodio. El nicotinato de sodio se hace reaccionar con yoduro de metilo para producir el 3-carboxilato de N-metilpiridinio. La mezcla de reacción se diluye luego a aproximadamente una solución del 10 % en peso. Otros procedimientos de preparación de 3-carboxilato de N-metilpiridinio son muy conocidos en la técnica y pueden usarse para preparar el 3-carboxilato de N-

metilpiridinio de la presente invención.

El abrillantador primario en el baño de galvanizado electrolítico de la presente invención está presente preferentemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 gramo por litro (aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1.000 ppm).

- 5 El baño de galvanizado electrolítico de la presente invención también comprende un abrillantador secundario. El abrillantador secundario en el baño es una amina alifática. Una amina alifática preferida es una poliamina alifática. El peso molecular de la poliamina alifática no es crítico y puede ser el peso molecular de cualquier poliamina alifática que esté comercialmente disponible.
 - 10 Aminas alifáticas preferidas que pueden usarse como abrillantador secundario son poliaminas alifáticas derivadas de etilenimina (aziridina). Poliaminas alifáticas preferidas derivadas de etilenimina son tetraetilenpentamina (TEPA) y dietilentetramina. Otra poliamina alifática preferida derivada de etilenimina es una polietilenimina comercializada por BASF Corporation de Parsippany, N.J. bajo la marca registrada POLYMIN G-35. POLYMIN G-35 es una polietilenimina que tiene la fórmula general $(C_2H_5N)_n$ y un peso molecular de aproximadamente 3500.
 - 15 En el baño de galvanizado electrolítico de la presente invención, la amina alifática realiza una función doble. Además de funcionar de abrillantador secundario, la amina alifática también sirve de agente complejante para los iones níquel. El níquel es no anfótero, y a un pH alto forma hidróxido de níquel, que es insoluble y precipita en la solución. Para prevenir la precipitación del hidróxido de níquel se añade un agente complejante al baño, que compleja los iones níquel y previene la formación del hidróxido de níquel. En una realización preferida de la presente invención, el agente complejante es la amina alifática de la presente invención.
 - 20 Con el uso de los abrillantadores de la presente invención en el baño de galvanizado electrolítico de la presente invención no sólo se obtiene un depósito brillante, sino también uno que tiene un contenido de níquel relativamente alto, al menos aproximadamente el 4 % en peso, y preferentemente superior a aproximadamente el 10 % en peso.
 - 25 Una aplicación primaria para el baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel de la presente invención es proporcionar una placa base para componentes del automóvil expuestos a una intensa corrosión. Normalmente, los componentes se tratan con un recubrimiento de conversión de cromato. Se sabe que un contenido de níquel relativamente alto en la placa de cinc-níquel, preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 16 % en peso de níquel, proporciona resistencia mejorada a la corrosión y un mejor aspecto con un recubrimiento tal.
 - 30 Usando la combinación de compuesto de N-metilpiridinio de la presente invención con una amina alifática se produjeron depósitos brillantes que fueron resistentes a la formación de burbujas y que tuvieron níquel en el intervalo deseado de concentración superior a aproximadamente el 4 % en peso, y preferentemente superior a aproximadamente el 10 % en peso, por ejemplo, el 12 % de níquel y el 88 % de cinc.
 - 35 La cantidad de amina alifática que se usa en el baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel está dentro del intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 60 gramos por litro de baño (2.500 a 60.000 ppm).
 - 40 El baño de la presente invención también puede comprender una hidroxilamina tal como trietanolamina como abrillantador auxiliar.
- Los baños de galvanizado electrolítico de la presente invención se usan a densidades de corriente convencionales, aproximadamente 1 a aproximadamente 100 amperios por pie cuadrado, como se ha determinado por la evaluación en celda de Hull. Se obtienen depósitos brillantes a temperaturas convencionales, por ejemplo, aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C.

El siguiente ejemplo ilustra la presente invención.

Ejemplo 1

Se preparó el siguiente baño de galvanizado electrolítico alcalino:

COMPONENTE	CANTIDAD BASADA EN EL BAÑO
Cinc	10 gramos por litro
Níquel	1,5 gramos por litro
Hidróxido sódico	75 gramos por litro

<u>COMPONENTE</u>	<u>CANTIDAD BASADA EN EL BAÑO</u>
POLYMIN G-35	30 gramos por litro
Trietanolamina	20 gramos por litro
Trigonelina (3-carboxilato de N-metil-piridinio)	0,28 gramos por litro (2 milimoles por litro)

5 "POLYMIN G-35" es el nombre comercial de una polietilenimina comercializada por BASF Corporation, de Parsippany, NJ. La cantidad de trigonelina añadida al baño (es decir, 0,28 gramos por litro) fue la cantidad eficaz para proveer al baño de una concentración de trigonelina de aproximadamente 2 milimoles por litro. Esta concentración se calculó usando el peso molecular del ión bipolar de la trigonelina, que es la forma de la trigonelina que existe en el baño.

10 El baño se añadió a una celda de Hull de 267 mililitros. Se galvanizó un panel de la celda de Hull de acero a dos amperios durante treinta minutos. La densidad de corriente varió en diferentes áreas del panel de la célula de Hull, desde una baja en algunas áreas de aproximadamente 1 amperio por pie cuadrado a una alta en otras áreas de 15 aproximadamente 100 amperios por pie cuadrado. Este galvanizado produjo un depósito de cinc-níquel que era brillante especular y contenía aproximadamente el 12 % en peso de níquel.

15 El depósito de cinc-níquel estuvo nivelado a lo largo de la superficie del panel de la celda de Hull y no mostró indicios de formación de burbujas durante el procedimiento de galvanizado electrolítico. Además, después de sacarse del baño de galvanizado electrolítico durante al menos un mes, el depósito de cinc-níquel, tras la inspección visual, no mostró indicios de formación de burbujas.

20 La concentración de trigonelina se midió inmediatamente después de la mezcla y después de cinco días de reposo usando cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC). El fin de las dos mediciones de HPLC fue determinar la resistencia del abrillantador a la descomposición por reacción con iones hidroxilo en el baño. No hubo cambio en la concentración de trigonelina después de cinco días, que indica que el abrillantador de trigonelina tuvo excelente resistencia a la descomposición por reacción con iones hidroxilo en el baño.

Ejemplo comparativo 1

25 Se preparó el siguiente baño de galvanizado electrolítico alcalino comparativo. El baño de este ejemplo comparativo tuvo los mismos componentes a las mismas concentraciones que el baño en el Ejemplo 1, excepto que se usó hidróxido de sulfopropilpiridinio (un abrillantador comúnmente usado para baños de galvanizado de cinc-níquel) como abrillantador en lugar de trigonelina. La cantidad de hidróxido de sulfopropilpiridinio añadida al baño (es decir, 0,40 gramos por litro) fue la cantidad eficaz para proveer al baño de una concentración de hidróxido de sulfopropilpiridinio de aproximadamente 2 milimoles por litro. Esta concentración se calculó usando el peso molecular del ión bipolar del hidróxido de sulfopropilpiridinio, que es la forma del hidróxido de sulfopropilpiridinio que existe en el baño.

<u>COMPONENTE</u>	<u>CANTIDAD BASADA EN EL BAÑO</u>
Cinc	10 gramos por litro
Níquel	1,5 gramos por litro
Hidróxido sódico	75 gramos por litro
POLYMIN G-35	30 gramos por litro
Trietanolamina	20 gramos por litro
Hidróxido de sulfopropilpiridinio	0,40 gramos por litro (2 milimoles por litro)

30

35 El baño se añadió a una celda de Hull de 267 mililitros. Se galvanizó un panel de la celda de Hull de acero a dos amperios durante treinta minutos. La densidad de corriente varió en diferentes áreas del panel de la célula de Hull, desde una baja en algunas áreas de aproximadamente 1 amperio por pie cuadrado a una alta en otras áreas de aproximadamente 100 amperios por pie cuadrado. Este galvanizado produjo un depósito de cinc-níquel que era brillante y contenía aproximadamente el 12 % en peso de níquel. Sin embargo, en el depósito de cinc-níquel se

formaron burbujas durante el procedimiento de galvanizado electrolítico en áreas del panel de la celda de Hull en las que la densidad de corriente fue superior a 80 amperios por pie cuadrado.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó el siguiente baño de galvanizado electrolítico alcalino comparativo. El baño de este ejemplo comparativo tuvo los mismos componentes a las mismas concentraciones que el baño en el Ejemplo 1, excepto que se usó nicotinato de 1-bencilo como abrillantador en lugar de trigonelina. La cantidad de nicotinato de 1-bencilo añadida al baño (es decir, 0,42 gramos por litro) fue la cantidad eficaz para proveer al baño de una concentración de nicotinato de 1-bencilo de aproximadamente 2 milimoles por litro. Esta concentración se calculó usando el peso molecular del ión bipolar del nicotinato de 1-bencilo, que es la forma del nicotinato de 1-bencilo que existe en el baño.

COMPONENTE	CANTIDAD BASADO EN EL BAÑO
Cinc	10 gramos por litro
Níquel	1,5 gramos por litro
Hidróxido sódico	75 gramos por litro
POLYMIN G-35	30 gramos por litro
Trietanolamina	20 gramos por litro
Nicotinato de 1-bencilo	0,42 gramos por litro (2 milimoles por litro)

10

El baño se añadió a una celda de Hull de 267 mililitros. Se galvanizó un panel de la celda de Hull de acero a dos amperios durante treinta minutos. La densidad de corriente varió en diferentes áreas del panel de la célula de Hull, desde una baja en algunas áreas de aproximadamente 10,75, A/m² (1 amperio por pie cuadrado) a una alta en otras áreas de aproximadamente 1,075 A/m² (100 amperios por pie cuadrado). Este galvanizado produjo un depósito de cinc-níquel que era brillante y contenía aproximadamente el 12 % en peso de níquel. Sin embargo, en el depósito de cinc-níquel se formaron burbujas durante el procedimiento de galvanizado electrolítico en áreas del panel de la celda de Hull en las que la densidad de corriente fue superior a 860 A/m² (80 amperios por pie cuadrado).

Adicionalmente se midió la concentración de nicotinato de 1-bencilo en el baño del Ejemplo comparativo 2 usando cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC), inmediatamente después de mezclar el baño y después de dejar que el baño reposara durante cinco días con el fin de determinar la resistencia del abrillantador a la descomposición por reacción con iones hidroxilo en el baño. Después de cinco días, la medición de HPLC indicó que la concentración de nicotinato de 1-bencilo en el baño del Ejemplo comparativo 2 disminuyó el 90 %.

Ahora deben ser evidentes las ventajas de la presente invención. El baño de galvanizado electrolítico de la presente invención produce depósitos brillantes especulares que tienen un contenido de níquel del 12 % o más. La trigonelina es superior al hidróxido de sulfopropilpiridinio debido a que a una concentración molar igual los depósitos galvanizados del baño con trigonelina son más brillantes que con hidróxido de sulfopropilpiridinio. Además, los depósitos galvanizados del baño con trigonelina no mostraron indicios de formación de burbujas después de sacarse del baño durante un mes. A diferencia, los depósitos depositados del baño con hidróxido de sulfopropilpiridinio formaron burbujas inmediatamente fuera del baño.

La trigonelina es superior al nicotinato de 1-bencilo debido a que los depósitos depositados del baño que contiene nicotinato de 1-bencilo formaron burbujas y el nicotinato de 1-bencilo no es estable en esta solución altamente alcalina, mientras que la trigonelina es estable.

A partir de la descripción anterior de la invención, aquellos expertos en la materia percibirán mejoras, cambios y modificaciones. Tales mejoras, cambios y modificaciones dentro de la habilidad de la materia pretenden ser cubiertas por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1.- Un baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel alcalino que comprende iones cinc, iones níquel, 3-carboxilato de N-metilpiridinio o sal del mismo como abrillantador primario, y un abrillantador secundario que es una amina alifática.

5 2.- El baño de la reivindicación 1, en el que dicha amina alifática es una polietilenimina.

3.- El baño de galvanizado electrolítico de cinc-níquel alcalino de la reivindicación 1, que comprende:

(a) aproximadamente 4 a aproximadamente 50 gramos por litro de cinc;

(b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 gramos por litro de níquel;

10 (c) aproximadamente 50 a aproximadamente 200 gramos por litro de compuesto alcalino eficaz para proporcionar un pH superior a aproximadamente 13;

(d) aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 gramo por litro de dicho abrillantador primario; y

(e) aproximadamente 2,5 a aproximadamente 60 gramos por litro de dicha amina alifática.

4.- Un procedimiento para obtener un depósito de galvanizado electrolítico de cinc-níquel que comprende las etapas de:

15 (a) preparar un baño alcalino acuoso que comprende iones cinc, iones níquel, 3-carboxilato de N-metilpiridinio o sal del mismo como abrillantador primario, y un abrillantador secundario que es una amina alifática;

(b) colocar una pieza que va a galvanizarse en dicho baño; y

(c) galvanizar electrolíticamente dicha pieza.

20 5.- El procedimiento para obtener un depósito de galvanizado electrolítico de cinc-níquel de la reivindicación 4, en el que dicha etapa (a) comprende:

preparar un baño alcalino acuoso que tiene un pH superior a aproximadamente 13 y la siguiente composición:

(i) aproximadamente 4 a aproximadamente 50 gramos por litro de cinc;

25 (ii) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 gramos por litro de níquel;

(iii) aproximadamente 50 a aproximadamente 200 gramos por litro de componente alcalino eficaz para proporcionar un pH superior a aproximadamente 13;

(iv) aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 gramo por litro de dicho abrillantador primario; y

(v) aproximadamente 2,5 a aproximadamente 60 gramos por litro de dicha amina alifática.