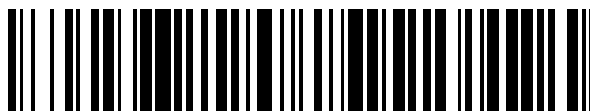


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 080**

51 Int. Cl.:

**C08G 71/02** (2006.01)

**C25D 3/22** (2006.01)

**C25D 3/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2009** **E 09169786 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 2292679**

54 Título: **Polímeros con grupos terminales amino y su uso como aditivos para baños galvanoplásticos de zinc y de aleaciones de zinc**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.10.2020**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Erasmusstraße 20**  
**10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**BRUNNER, HEIKO;**  
**KOHLMANN, LARS;**  
**HABIG, ELLEN;**  
**DINGWERTH, BJÖRN y**  
**BEDRNIK, LUKAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 788 080 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 con grupos terminales amino y su uso como aditivos para baños galvanoplásticos de zinc y de aleaciones de zinc

**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a aditivos para baños electrolíticos para la electrodeposición de una capa de zinc o de aleación de zinc. Los aditivos son polímeros con grupos terminales amino. En particular, los aditivos causan solamente una baja formación de ampollas y pocas quemaduras, así como una distribución uniforme del espesor de capa durante la electrodeposición de capas de zinc o de aleación de zinc.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Los copolímeros de N,N'-bis(dialquilaminoalquil)urea- $\alpha,\omega$ -dihaloalquilo tienen un amplio uso desde hace muchos años como aditivos en baños galvanoplásticos. Estos compuestos se utilizan en particular como refinadores de grano en electrolitos de zinc alcalinos.

Los documentos US 5.405.523, US 5.435.898 y WO 2004/044269 A2 describen el uso de un copolímero de N,N'-bis(dialquilaminoalquil)urea- $\alpha,\omega$ -dicloro-dietiléter en electrolitos alcalinos de zinc y de aleación de zinc.

- 15 El documento EP 1 114 206 B1 describe una formulación que consiste en copolímeros de N,N'-bis(dialquilaminoalquil)urea- $\alpha,\omega$ -dihaloalquilo y ácidos piridin-3-carboxílicos cuaternizados y un aldehído aromático, que se caracteriza porque se puede evitar la formación de ampollas que a menudo se describe en los depósitos de zinc. Sin embargo, experimentos comparativos muestran que también con esos polímeros, a veces después de mucho tiempo, se forman ampollas.

- 20 Los documentos WO 2007/747604 A2 y WO 2007/147605 A2 describen a su vez el uso de los copolímeros mencionados anteriormente como aditivos en combinación con derivados cuaternizados de nicotinamida y de tripiridinio en baños de zinc y de aleaciones de zinc.

- 25 El documento WO 2007/025606 A1 describe el uso de polímeros de nitrógeno cuaternizados que se pueden obtener mediante la reacción de una mezcla que consiste en N-(dialquilaminoalquil)-urea y una N,N'-bis(dialquilaminoalquil)urea o sus análogos de guanidina o tiourea, con un dihaloalcano o epiclorhidrina. Dichos aditivos encuentran uso en el depósito exento de ampollas de capas de zinc a partir de electrolitos de zinc alcalinos.

- 30 Los copolímeros mencionados anteriormente se pueden obtener de acuerdo con el documento US 4.157.388 mediante una reacción 1:1 de una N,N'-bis(dialquilaminoalquil)urea con un  $\alpha,\omega$ -dihaloalcano. Mediante la adición de un reactivo alquilante adecuado, como, por ejemplo, un monohaloalcano o un ácido, la polimerización se puede terminar y de este modo se puede ajustar la distribución del peso molecular de acuerdo con la aplicación deseada.

- 35 A pesar de la opción de terminación mencionada, el control de la reacción con respecto a la composición del polímero es extremadamente complicado, especialmente en un proceso industrial, y puede conducir a mezclas de productos que son difíciles de reproducir. Dependiendo de la aplicación, esto puede conducir a grandes fluctuaciones del proceso y del producto. Se sabe, por ejemplo, que la distribución del peso molecular de los polímeros tiene una influencia no despreciable sobre el rendimiento de los electrolitos con respecto a las propiedades de la capa, especialmente en procesos de electrodeposición. De este modo, con los aditivos poliméricos mencionados anteriormente, tales como los que se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.405.523, US 5.435.898 y WO 2004/044269 A2, se obtienen frecuentemente capas de zinc que tienden a formar ampollas después de algún tiempo. Además, los copolímeros producidos de esta manera a menudo también
- 40 contienen un halógeno unido orgánicamente, que, dependiendo del electrolito, provoca una contaminación de AOX. También, con el empleo del procedimiento de ejecución descrito en el documento US 4.157.388 no se pueden producir copolímeros u oligómeros mixtos que contienen diferentes compuestos dihalo o componentes diamino en orden alterno.

- 45 Los documentos US 2008/0223726 A1 y EP 1 315 849 B1 describen la preparación y el uso de polímeros mixtos como aditivos para electrolitos de zinc y aleaciones de zinc, que se pueden producir mediante una polimerización de componentes múltiples. Además de los derivados de N,N'-bis(dialquilaminoalquil)urea (especialmente derivados de urea, tiourea y guanidina), se emplean frecuentemente otras aminas o poliaminas o compuestos heterocíclicos, como por ejemplo, imidazol. La relación entre componente de amina y componentes de halógeno es preferiblemente de 1:1. Sin embargo, el procedimiento de preparación descrito en ambos documentos a menudo da como resultado
- 50 una distribución arbitraria de los componentes de la reacción y la formación de polímeros con pesos moleculares que son perjudiciales para la calidad de la capa metálica depositada. Dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas, por ejemplo, tiempos de reacción, tasas de calentamiento, geometrías del reactor, relaciones volumen/superficie, etc., se pueden producir composiciones de productos que son difíciles de reproducir y, por lo tanto, propiedades aditivas que tienen una influencia considerable sobre los resultados del depósito. La ejecución de
- 55 los llamados polímeros hechos a medida y un ajuste específico de la capa que se va a depositar dependiendo de la aplicación, se dificulta de este modo.

El documento US 2008/0223726 A1 describe la influencia positiva de los derivados de N,N'-bis(dialquilaminoalquil)guanidina sobre el nivel de brillo de las capas de zinc depositadas en caso de electrolitos de zinc alcalinos. Una desventaja de estos derivados es que el mayor grado de brillo a menudo se adquiere con una dispersión peor del depósito, lo cual es una desventaja no despreciable, particularmente en el caso de la galvanoplastia en tambor.

5

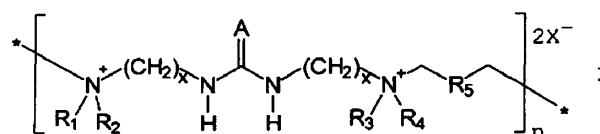
Debido al procedimiento de preparación, los copolímeros (catiónicos) mencionados anteriormente a menudo contienen iones de haluro como contraiones. Cuando se usan derivados de N,N'-bis(dialquilaminoalquil)tiourea, en la polimerización se obtienen a menudo compuestos de tioronio, que tienen una influencia negativa sobre los depósitos de zinc, ya que estos tienen una mala estabilidad y se descomponen, especialmente en medios alcalinos.

Otra desventaja de los aditivos mencionados anteriormente y los electrolitos correspondientes es la aparición de quemaduras fuertes en el intervalo de alta densidad de corriente en el caso de electrolitos ricos en zinc (>10 g/L de contenido en zinc).

El documento EP 1 201 789 A2 describe un baño galvanoplástico acuoso para la electrodeposición de aleaciones de estaño-zinc, que comprende al menos una sal de estaño soluble en el baño, al menos una sal de zinc soluble en el baño y un polímero de amonio cuaternario seleccionado a partir de un polímero de ureileno-amonio cuaternario, un polímero de iminourileno-amonio cuaternario o un polímero de tiourileno-amonio cuaternario. El baño también puede contener uno o varios de los siguientes aditivos: ácidos hidroxipolicarboxílicos o sales de los mismos, tales como ácido cítrico; sales de amonio; sales conductoras; compuestos aromáticos que contienen carbonilo; polímeros de aminas alifáticas tales como una poli(alquilenimina); y diaminas sustituidas con hidroxialquilo como agentes formadores de complejos metálicos. El baño deposita un depósito brillante y liso y se puede ajustar para proporcionar aleaciones chapadas con alta concentración de estaño en un amplio intervalo de densidades de corriente.

El documento DE 10 2005 060030 A1 describe polímeros que consisten en cadenas principales al menos parcialmente reticuladas, compuestas de unidades repetitivas de la siguiente Fórmula I general y opcionalmente unidades repetitivas de azaaromáticos de cinco o seis miembros o heterociclos que contienen nitrógeno. Los polímeros de ese tipo se usan como aditivo en baños galvanoplásticos, ya que permiten una mejor distribución del espesor de capa de la capa galvanoplástica.

15  
20  
25

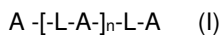


**Descripción de la invención**

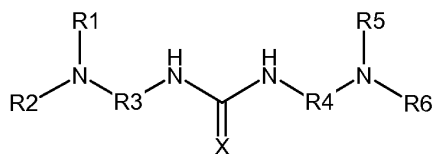
Por lo tanto, el objeto de la invención es proporcionar baños electrolíticos para la electrodeposición de una capa de zinc o de aleación de zinc, en los que no se manifiestan las desventajas mencionadas anteriormente.

Los baños electrolíticos de acuerdo con la invención, en particular, deberán dar como resultado capas de zinc y de aleaciones de zinc que estén en gran parte exentas de ampollas y quemaduras, con una distribución de espesor de capa que sea lo más uniforme posible y brillante.

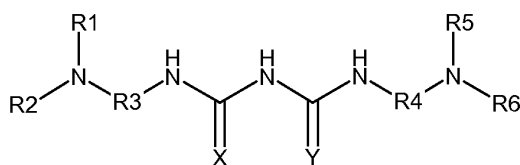
Este objeto se consigue de acuerdo con la invención mediante un baño electrolítico para la electrodeposición de una capa de zinc o de aleación de zinc, en donde el baño electrolítico contiene un polímero con la siguiente Fórmula I,



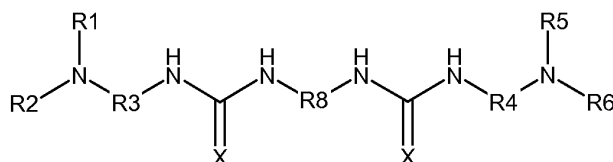
en donde A representa una unidad que se deriva de un compuesto diamino de una de las siguientes Fórmulas II a VII



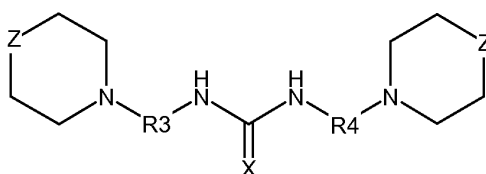
Fórmula II



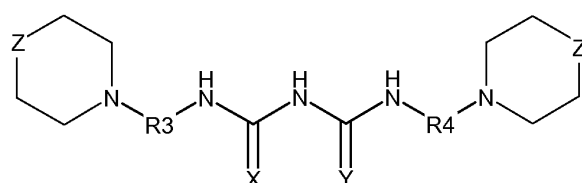
Fórmula III



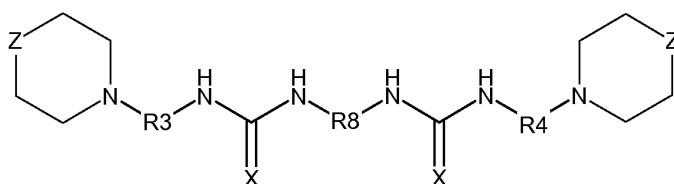
Fórmula IV



Fórmula V



Fórmula VI



Fórmula VII

en donde

X e Y pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representar O o NR, en donde R es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

Z puede ser en cada caso igual o diferente y representa O o S,

5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo, hidroxietilo o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-OH, en donde y está comprendido entre 0 y 4, y

10 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, en donde p es un número entero de 2 a 12, preferiblemente un grupo etileno o propileno, o un grupo -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en donde n está comprendido entre 1 y 40, preferiblemente un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-,

en donde L representa un radical divalente que se selecciona a partir del grupo que consiste en

-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, en donde p está comprendido entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 6 y de forma particularmente preferible entre 2 y 4,

15 -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- y -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en donde q está comprendido entre 1 y 40, preferiblemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-;

en donde las unidades individuales A pueden ser iguales o diferentes,

en donde los radicales individuales L pueden ser iguales o diferentes,

en donde n es un número entero y n es > 0, preferiblemente > 3, más preferiblemente > 5, incluso más preferiblemente > 10, y

en donde la cadena polimérica tiene unidades A en ambos extremos, y

en donde se puede obtener el polímero haciendo reaccionar uno o varios compuestos diamino de las Fórmulas II a VII con uno o varios compuestos de la siguiente Fórmula VIII,



- 5 en donde L tiene el mismo significado que en la Fórmula I y en donde P y Q pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan halógenos tales como Cl, Br e I u OMs (mesilato), OTf (triflato), ONf (nonaflato) u OT (tosilato) y

en donde la relación ( $n_A:n_B$ ) entre la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de las Fórmulas II a VII ( $n_A$ ) y la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de Fórmula VIII ( $n_B$ ), es al menos de 1,1:1.

- 10 Como se ha mencionado, R1, R2, R5 y R6 pueden representar un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo, hidroxietilo o  $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_y-OH$ , en donde y está comprendido entre 0 y 4. Los radicales hidrocarbonados mencionados en particular pueden estar sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferiblemente  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ), arilo (preferiblemente fenilo) o aralquilo (preferiblemente bencilo).

- 15 El término "polímero" debe entenderse en el sentido más amplio en relación con la presente invención. Incluye cualquier compuesto que se forma mediante la reacción de al menos dos moléculas de monómero. Por lo tanto, el término "polímero" incluye particularmente compuestos que típicamente también se denominan oligómeros. El término "polímero" en el contexto de la presente invención, también se aplica a compuestos que se forman mediante una reacción de poli-"condensación".

- 20 El polímero de Fórmula I se puede obtener haciendo reaccionar uno o varios compuestos diamino de las Fórmulas II a VII con uno o varios compuestos de la siguiente Fórmula VIII,



- 25 en donde L tiene el mismo significado que en la Fórmula I y en donde P y Q pueden ser en cada caso iguales o diferentes, y representan halógenos tales como Cl, Br e I o los seudohalógenos OMs (mesilato), OTf (triflato), ONf (nonaflato) u OTs (tosilato), y en donde la relación ( $n_A:n_B$ ) entre la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de las Fórmulas II a VII ( $n_A$ ) y la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de Fórmula VIII ( $n_B$ ) es de al menos 1,1:1, preferiblemente al menos 1,3:1, más preferiblemente al menos 1,5:1.

Los compuestos de Fórmula VIII son compuestos orgánicos de di(seudo)halógeno.

- 30 Esto significa que durante la preparación de los polímeros de Fórmula I, el componente di(seudo)halógeno de la Fórmula VIII, en relación con el componente o componentes diamino de las Fórmulas II a VII, se emplea en un déficit estequiométrico. Esto provoca que la cadena del polímero de Fórmula I tenga unidades A con grupos amino en ambos extremos. Estos grupos amino terminales son inicialmente terciarios (como en los compuestos de las Fórmulas II a VII), pero se pueden cuaternizar. Los grupos amino están total o parcialmente protonados en solución ácida.

- 35 Los enlaces entre las unidades A y los radicales L se realizan a través de grupos amonio cuaternarios que se forman mediante una sustitución de los grupos P y Q en los compuestos de Fórmula VIII por los grupos amino terciarios de los compuestos de las Fórmulas II a VII.

- 40 Estos grupos amino terciarios terminales, dependiendo de las propiedades deseadas, se pueden cuaternizar usando un monohaluro orgánico, como, por ejemplo, cloruro de bencilo, cloruro de alilo, cloruro de alquilo o sus bromuros correspondientes, o usando un ácido mineral adecuado, como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico o ácido sulfúrico.

El polímero de Fórmula I tiene preferiblemente un peso molecular de al menos 500 (g/mol).

La reacción de los compuestos diamino de las Fórmulas II a VII con los compuestos de Fórmula VIII se puede llevar a cabo preferiblemente en una solución acuosa o acuosa-alcohólica o sustancias sin disolvente, a temperaturas preferiblemente de 20 a 100°C.

- 45 Una vez que ha terminado la reacción, los polímeros de Fórmula I no tienen ningún halógeno unido orgánicamente.

- Preferiblemente, se añaden iones de haluro a los polímeros de Fórmula I cuando se usan como aditivos para baños electrolíticos. La adición de los iones de haluro se puede realizar añadiendo los ácidos minerales correspondientes, en particular ácido clorhídrico, o cuaternizando las funcionalidades amino terciarias terminales con los haluros de alquilo correspondientes o añadiendo haluros de metales alcalinos, alcalinotérreos, de zinc o de amonio. En ese caso, como haluros de amonio, además de los haluros de amonio no sustituidos, se pueden emplear haluros de alquilamonio, como, por ejemplo, cloruro de tetraalquilamonio o sales de amonio, tal y como se describe, por ejemplo, en el documento US 3.960.677. El polímero de Fórmula I se acidifica preferiblemente con ácido clorhídrico.

Preferiblemente se añaden aproximadamente 2 equivalentes de ácido clorhídrico por equivalente de polímero.

Sorprendentemente, se ha descubierto que los resultados del depósito se pueden mejorar añadiendo iones de haluro. En particular, se puede reducir la dispersión del electrolito y la tendencia a quemaduras. Además, mediante la adición de iones de haluro aumenta el rendimiento de la corriente en el intervalo de baja densidad de corriente. Además, mediante la adición de iones de haluro es posible variar el grado de brillo.

Los polímeros de Fórmula I se pueden producir de manera dirigida y reproducible, dependiendo de la aplicación deseada. La posibilidad de producir polímeros de bloque hechos a medida es particularmente ventajosa. Estos se pueden producir consecutivamente mediante una combinación dirigida de diferentes tipos de dímeros, trímeros u oligómeros uniéndolos a uno o varios dihaluros. Los polímeros de Fórmula I se pueden construir en particular uniendo consecutivamente varias unidades esenciales de oligómeros, tales como, por ejemplo, dímeros y/o trímeros con uno o varios dihaluros y diseudohaluros de Fórmula VIII, de manera controlada por segmentos.

Los compuestos de las Fórmulas II y V se describen en el caso de las diaminoureas en el documento JP 04-198160 y en el caso de las diaminoguanidinas en el documento DE 30 03978 A1. Los compuestos de las Fórmulas III y VI se pueden obtener haciendo reaccionar las diaminas correspondientes con dicianamida de sodio. Las reacciones de ese tipo se pueden llevar a cabo de manera análoga a como se describen, entre otras, en el documento US 4183958A. Los compuestos de las Fórmulas IV y VII se pueden obtener haciendo reaccionar los haluros de ácido dicarboxílico correspondientes con las diaminas correspondientes. Los compuestos de Fórmula VII son conocidos per se y a menudo están disponibles comercialmente. Por el contrario, los polímeros de Fórmula I que contienen unidades A derivadas de compuestos de Fórmula III, son nuevos y se proporcionan por primera vez a través de la presente invención.

Los polímeros de Fórmula I se pueden usar en diversos baños de zinc y de aleación de zinc, que se describen con más detalle a continuación. El baño electrolítico de acuerdo con la invención puede ser, por lo tanto, un baño ácido o alcalino de zinc o de aleación de zinc. Se prefiere el baño electrolítico de acuerdo con la invención exento de cianuro.

El polímero de Fórmula I está presente preferiblemente en el baño de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,01 a 50 g/L, preferiblemente de 0,25 a 10 g/L. El baño puede contener una combinación de diferentes polímeros de Fórmula I.

Los electrolitos de zinc exentos de cianuro, así como sus baños de aleación se pueden dividir en dos tipos, a saber, electrolitos de zinc débilmente ácidos (que contienen cloruro de zinc o sulfato de zinc) y electrolitos de zinc alcalinos. A partir de baños de zinc débilmente ácidos se deposita una capa de zinc con brillo uniforme, pero tienen la desventaja de que su rendimiento de corriente es siempre del 100% en un amplio intervalo de densidad de corriente. En el caso de piezas de trabajo que tienen una forma simple, esto se puede valorar positivamente, ya que la corriente solo se usa para el depósito de zinc, pero en el caso de piezas de trabajo que tienen una geometría compleja, esto conduce a una capa gruesa de zinc en un intervalo de alta densidad de corriente y a capas de zinc muy delgadas en el intervalo de baja densidad de corriente.

La relación entre el espesor de la capa de zinc en el intervalo de alta densidad de corriente y el espesor de la capa de zinc en el intervalo de baja densidad de corriente se denomina distribución del espesor de la capa (coeficiente de dispersión) e idealmente debería ser 1. Desde un punto de vista técnico y funcional, una capa de zinc sobre la pieza de trabajo que se va a recubrir debería tener en todas partes el mismo espesor de capa o aproximadamente el mismo, con brillo elevado.

Se puede lograr una buena distribución del espesor de la capa reduciendo el rendimiento de corriente en el intervalo de alta densidad de corriente, mientras que se mantiene el rendimiento de corriente en el intervalo de baja densidad de corriente. Este tipo de ajuste del espesor de la capa de zinc a lo largo un amplio intervalo de densidad de corriente ha tenido éxito hasta ahora en el depósito de zinc de electrolitos alcalinos exentos de cianuro.

Ahora se ha descubierto que, mediante el uso de polímeros de Fórmula I con una longitud de cadena adecuada, que se puede ajustar fácilmente, las propiedades de capa de las capas depositadas se pueden ajustar y se pueden obtener capas de zinc y de aleaciones de zinc sin ampollas ni quemaduras.

#### Baños electrolíticos alcalinos

En una realización, el uso de los compuestos según Fórmula I de acuerdo con la invención tiene lugar en baños galvánicos alcalinos. Los baños galvanoplásticos alcalinos se construyen generalmente basándose en una solución acuosa de iones de zinc en presencia de hidróxidos de metales alcalinos. Los documentos DE 25 25 264 y US 3.884.774 describen tales electrolitos, sin embargo, las capas de zinc obtenidas con ellos no muestran una distribución uniforme del espesor de capa. Esos baños contienen un componente alcalino inorgánico, preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino y de forma particularmente preferible hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de litio, para ajustar el pH en el baño a al menos 10 y preferiblemente a al menos 11. Para ello se pueden usar cantidades de 50 a aproximadamente 250 g/L y de forma particularmente preferible de 90 a 130 g/L del componente alcalino.

Los baños electrolíticos de acuerdo con la invención usualmente contienen iones de zinc en concentraciones que varían de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 g/L, prefiriéndose las concentraciones de 4 a 30 g/L. El ion de zinc puede estar presente en el baño de acuerdo con la invención en forma de una sal soluble, por ejemplo, óxido de zinc, sulfato de zinc, carbonato de zinc, acetato de zinc, sulfamato de zinc, hidróxido de zinc, tartrato de zinc.

5 Los baños de acuerdo con la invención pueden contener aproximadamente 0,1 a 50 g/L de iones metálicos como metal de aleación. Las sales metálicas de aleación adecuadas son hidróxidos, sulfatos, carbonatos, sulfatos de amonio, sulfamatos, acetatos, formiatos y haluros, preferiblemente cloruro y bromuro. Los metales de aleación adecuados son preferiblemente cobalto, níquel, manganeso y/o hierro. La concentración de los iones metálicos de aleación en los baños de acuerdo con la invención puede variar dentro de un amplio intervalo y está comprendida  
10 entre 0,01 y 100 g/L. Dado que se requiere un contenido en aleación diferente en caso de diferentes tipos de aleación, por ejemplo, para mejorar la protección contra la corrosión, esa concentración difiere de ion metálico a ion metálico.

Los baños de acuerdo con la invención contienen preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 50 g/L de iones de níquel como metal de aleación. Las sales de níquel adecuadas son hidróxido de níquel, sulfato de níquel, carbonato de níquel, sulfato de níquel y amonio, sulfamato de níquel, acetato de níquel, formiato de níquel y haluros de níquel.  
15

En una realización preferida, el baño electrolítico contiene zinc en una cantidad de 0,1 a 30 g/L y cobalto en una cantidad de 10 a 120 mg/L, níquel en una cantidad de 0,3 a 3 g/L, manganeso en una cantidad de 10 a 100 g/L y/o hierro en una cantidad de 10 mg/L a 30 g/L.

Además de los polímeros de Fórmula I, como abrillantador se pueden emplear por un lado derivados de piridinio, por ejemplo, ácido nicotínico o nicotinamida, tal y como se describen, por ejemplo, en el documento US 6.652.728.  
20

Si los baños de acuerdo con la invención contienen los iones metálicos adicionales mencionados anteriormente, entonces es conveniente añadir a los baños también agentes formadores de complejos que sean compatibles con esos iones metálicos adicionales con el fin de controlar los potenciales de depósito y permitir una reducción conjunta con los iones de zinc presentes. Como tales agentes formadores de complejos se prefieren los agentes quelantes.  
25 Ejemplos de reactivos adecuados formadores de complejos son hidroxicarboxilatos, como, por ejemplo, gluconato de sodio, aminoalcoholes, como, por ejemplo, trietanolamina, poliaminas, como, por ejemplo, polietilendiamina, aminocarboxilatos como EDTA o Trilon M, aminofosfonatos como ácido amino-tris(metilenfosfónico) y alcoholes polivalentes, como por ejemplo, sorbitol o sacarosa. Los reactivos formadores de complejos pueden estar contenidos individualmente o en una mezcla en los baños de acuerdo con la invención, en donde su cantidad está preferiblemente en el intervalo de 2 a 200 g/L.  
30

Además, los baños de acuerdo con la invención pueden contener agentes niveladores conocidos, tales como 3-mercapto-1,2,4-triazol y/o tiourea. La concentración del agente nivelador es la concentración habitual en baños de zinc y, por ejemplo, es de 0,01 a 0,50 g/L. Otros aditivos para los baños de acuerdo con la invención son aldehídos aromáticos o sus aductos de bisulfito.

35 Los aldehídos aromáticos preferidos son 4-hidroxi-benzaldehído, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 3,4-metilendioxi-benzaldehído, 2-hidroxi-benzaldehído y sus mezclas. Esos aditivos, cuya concentración está en el intervalo de 0,005 a 1,0 g/L, preferiblemente de 0,01 a 0,50 g/L, actúan de una manera conocida per se como abrillantadores.

Además, el baño de acuerdo con la invención también puede contener como abrillantador otras sustancias seleccionadas a partir del grupo que consiste en compuestos de azufre, aldehídos, cetonas, aminas, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, proteínas o productos de reacción de halohidrinas con aminas alifáticas, poliaminas o compuestos heterocíclicos de nitrógeno y mezclas de los mismos.  
40

Además, los baños de acuerdo con la invención también pueden contener un agente ablandador de agua que, por medio de tales aditivos, se reduce la sensibilidad del electrolito de acuerdo con la invención frente a iones metálicos extraños, en particular calcio y magnesio procedentes del agua corriente. Ejemplos de tales agentes ablandadores del agua son EDTA, silicato de sodio y ácido tartárico.  
45

Los baños de acuerdo con la invención separan una capa de zinc o de aleación de zinc desnuda, plana y dúctil a cualquier temperatura habitual desde aproximadamente 15°C a 50°C, preferiblemente desde 20°C a 30°C, de forma particularmente preferible de aproximadamente 25°C. A esas temperaturas, los baños de acuerdo con la invención son estables y son eficaces en un amplio intervalo de densidad de corriente de 0,01 a 10 A/dm<sup>2</sup>, de forma particularmente preferible de 0,5 a 4 A/dm<sup>2</sup>.  
50

Tal y como muestran los Ejemplos 12 y 13 (Tabla 3), los polímeros de Fórmula I muestran también sorprendentemente efectos muy positivos con depósitos alcalinos de zinc-níquel.

## Baños electrolíticos ácidos

En una realización adicional, los compuestos según la Fórmula I de acuerdo con la invención se usan en baños galvanoplásticos ácidos.

5 Los baños de zinc ácidos convencionales a menudo producen quemaduras, dependiendo del tipo de proceso. Esta desventaja se puede superar utilizando los polímeros de Fórmula I. Esto se muestra en los ejemplos 14 a 22 (Tabla 4).

El baño ácido de acuerdo con la invención contiene iones de zinc en una concentración de aproximadamente 0,2 a 80 g/L, preferiblemente de 10 a 50 g/L.

10 Los electrolitos ácidos de zinc y de aleación de zinc de acuerdo con la invención pueden contener una o varias sales para aumentar la conductividad, como, por ejemplo, cloruro de sodio, sulfato de sodio, fluoruro de sodio, cloruro de potasio, fluoruro de potasio, sulfato de potasio, cloruro de amonio, fluoruro de amonio y/o sulfato de amonio en una cantidad de 50 a 300 g/L o superior.

15 En algunos casos, los electrolitos de estaño-zinc de acuerdo con la invención también pueden contener uno o varios abrillantadores conocidos en el estado de la técnica. De acuerdo con una realización, los baños contienen al menos un abrillantador adicional seleccionado a partir de compuestos de carbonilo aromáticos. Los compuestos de carbonilo aromáticos actúan como un abrillantador, que proporciona un efecto óptimo de nivelación y brillo en un amplio intervalo de densidad de corriente. Los compuestos de carbonilo aromáticos pueden ser aldehídos aromáticos, acetofenonas y compuestos de carbonilo.

20 Ejemplos de aldehídos aromáticos incluyen benzaldehído, o-clorobenzaldehído, m-clorobenzaldehído, p-clorobenzaldehído, o-hidroxibenzaldehído, m-hidroxibenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, o-aminobenzaldehído, verataldehído, 2,4-diclorobenzaldehído, 3,4-diclorobenzaldehído, 3,5-diclorobenzaldehído, 2,6-diclorobenzaldehído, tolualdehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, cinnamaldehído, anisaldehído, 1-naftaldehído, 2-naftaldehído, 2-metoxi-1-naftaldehído, 2-hidroxi-1-naftaldehído, 2-etoxi-1-naftaldehído, 4-metoxi-1-naftaldehído, 4-etoxi-1-naftaldehído y 4-hidroxi-1-naftaldehído. Para algunos compuestos, una combinación del naftaldehído con un benzaldehído, por ejemplo, 1-naftaldehído con 2,6-diclorobenzaldehído, proporciona un depósito superior sobre los sustratos. Ejemplos de otros compuestos de carbonilo incluyen aldehídos aromáticos y cetonas tales como bencilidenacetona, cumarina, acetofenona, propiofenona, 3-metoxibenzacetofenona. Otros compuestos de carbonilo incluyen furfuraldenacetona, 3-indolcarboxialdehído y tiofenocarboxialdehído. La cantidad de aldehído aromático u otros compuestos que contienen carbonilo, contenida en los baños de acuerdo con la invención está en el intervalo de hasta aproximadamente 2 g/L de baño y preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 2 g/L de baño. Los abrillantadores generalmente se añaden a los baños de chapado como productos de adición de bisulfito.

30 También son adecuadas mezclas de aldehídos alifáticos y los aldehídos aromáticos descritos anteriormente y mezclas de naftaldehídos y benzaldehídos. Ejemplos de combinaciones adecuadas incluyen los siguientes: una mezcla de acetaldehído y 4-metoxi-1-naftaldehído, una mezcla de formaldehído, 1-naftaldehído y 2,6-diclorobenzaldehído, etc.

35 Otros compuestos abrillantadores aromáticos que contienen carboxilo, adecuados incluyen los ácidos carboxílicos aromáticos y sus sales, tales como ácido benzoico, benzoato de sodio, salicilato de sodio y ácido nicotínico.

El pH de los baños ácidos de zinc y de aleación de zinc de acuerdo con la invención está comprendido entre 2 y 7, preferiblemente entre 4 y 6.

40 Los baños de acuerdo con la invención depositan una capa de zinc o aleación de zinc desnuda, plana y dúctil a cualquier temperatura habitual desde aproximadamente 15°C a 60°C, preferiblemente desde 20°C a 45°C, de forma particularmente preferible desde aproximadamente 25°C a 40°C. A estas temperaturas, los baños de acuerdo con la invención son estables y eficaces en un amplio intervalo de densidad de corriente de 0,01 a 20 A/dm<sup>2</sup>, preferiblemente de 0,1 a 15 A/dm<sup>2</sup>, de forma particularmente preferible de 0,1 a 10 A/dm<sup>2</sup>.

45 Los metales de aleación que son adecuados son preferiblemente cobalto, níquel, manganeso, estaño y/o hierro. La concentración de los iones metálicos de la aleación en los baños de acuerdo con la invención puede variar dentro de un amplio intervalo y preferiblemente es de 0,01 a 300 g/L. Dado que se requiere un contenido en aleación diferente para diferentes tipos de aleación, por ejemplo, para mejorar la protección contra la corrosión, esa concentración difiere de ion metálico a ion metálico.

50 Los baños ácidos de zinc-níquel de acuerdo con la invención contienen preferiblemente como metal de aleación desde aproximadamente 0,1 a 110 g/L, preferiblemente desde 1 a 35 g/L, de iones de níquel como metal de aleación. Las sales de níquel adecuadas son sulfato de níquel, carbonato de níquel, sulfato de níquel y amonio, sulfamato de níquel, acetato de níquel, formiato de níquel y haluros de níquel.

55 Los baños ácidos de zinc-cobalto de acuerdo con la invención contienen preferiblemente como metal de aleación desde aproximadamente 0,01 a 10 g/L de iones de cobalto. En el caso de electrolitos ácidos de zinc-hierro, los electrolitos de acuerdo con la invención contienen de 10 a 60 g/L de iones de hierro. Las sales de hierro adecuadas



son sulfato de hierro, metanosulfonato de hierro, sulfato de hierro y amonio, sulfamato de hierro, acetato de hierro, formiato de hierro y haluros de hierro.

5 En una realización preferida, el baño electrolítico contiene zinc en una cantidad de 0,1 a 30 g/L y cobalto en una cantidad de 10 mg a 120 mg/L, níquel en una cantidad de 0,3 a 3 g/L, manganeso en una cantidad de 10 a 100 g/L y/o hierro en una cantidad de 10 mg/L a 30 g/L.

Además, los polímeros de Fórmula I de acuerdo con la invención se pueden emplear en baños ácidos de aleación de estaño y zinc. En general, los baños de aleación de estaño-zinc de acuerdo con la invención contienen entre 0,1 y 10 g/L, de forma particularmente preferible de 0,2 a 6 g/L, del polímero de Fórmula I.

10 El baño electrolítico de estaño y zinc de acuerdo con la invención contiene preferiblemente iones de estaño (II) en concentraciones desde aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 100 g/L y iones de zinc en una concentración desde aproximadamente 0,2 a 80 g/L.

De acuerdo con otra realización, los baños electrolíticos contienen de aproximadamente 5 g/L a 40 g/L de iones de estaño (II) y de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 g/L de iones de zinc. A lo largo de la descripción escrita de la invención, el intervalo y los límites de la relación se pueden combinar y variar.

15 El ion de estaño (II) puede estar presente en forma de una sal soluble como sulfato de estaño (II), metanosulfonato de estaño (II), cloruro de estaño (II), fluoruro de estaño (II), sulfamato de estaño (II), acetato de estaño (II), óxido de estaño (II), etc. El ion de zinc puede presentarse en el baño en forma de sulfato de zinc, metanosulfonato de zinc, sulfamato de zinc, cloruro de zinc, fluoruro de zinc, acetato de zinc, tetrafluoroborato de zinc, etc. De acuerdo con una realización, tanto los iones de estaño (II) como los iones de zinc están presentes en forma de sales de cloruro.

20 La composición de los depósitos de la aleación de estaño-zinc contiene de 0 a 100% en peso de estaño, preferiblemente de 20 a 60% en peso de estaño, de forma particularmente preferible de 30 a 50% en peso de estaño.

25 Los electrolitos de la aleación de estaño-zinc de acuerdo con la invención pueden contener una o varias sales para aumentar la conductividad, por ejemplo, cloruro de sodio, sulfato de sodio, fluoruro de sodio, cloruro de potasio, fluoruro de potasio, sulfato de potasio, cloruro de amonio, fluoruro de amonio y/o sulfato de amonio en una cantidad de 50 a 300 g/L o superior.

De acuerdo con una realización, las sales para aumentar la conductividad son cloruros y las sales de estaño (II) y zinc utilizadas son cloruro de estaño (II) y cloruro de zinc.

30 Si los baños de acuerdo con la invención contienen los iones metálicos adicionales mencionados anteriormente, entonces es conveniente añadir agentes formadores de complejos que sean compatibles con esos iones metálicos adicionales, para controlar los potenciales de depósito y permitir una reducción conjunta con los iones de zinc presentes. Como tales agentes formadores de complejos se prefieren los agentes quelantes. Ejemplos de reactivos formadores de complejos adecuados son hidroxicarboxilatos, como, por ejemplo, gluconato de sodio, aminoalcoholes, como, por ejemplo, trietanolamina, poliaminas, como por ejemplo, polietilendiamina, aminocarboxilatos como EDTA o Trilon M, aminofosfonatos como ácido amino-tris(metilenfosfónico) y alcoholes  
35 polivalentes, como por ejemplo, sorbitol o sacarosa. Los reactivos formadores de complejos pueden estar contenidos individualmente o en mezcla en los baños de acuerdo con la invención, en donde su cantidad está preferiblemente en el intervalo de 2 a 200 g/L.

Uso de los baños electrolíticos de acuerdo con la invención

40 Los baños electrolíticos de acuerdo con la invención se pueden emplear para piezas en masa, por ejemplo, en procedimientos galvanoplásticos en tambor y para depositar sobre piezas de trabajo más grandes en procedimientos galvanoplásticos de estantes. Para ello se utilizan ánodos que pueden ser solubles, como los ánodos de zinc, que también sirven como fuente de iones de zinc, de modo que el zinc depositado sobre el cátodo se sustituye disolviendo el zinc en el ánodo. Los ánodos de aleación o los ánodos del metal de aleación y/o dos ánodos que  
45 consisten en estaño y el metal de aleación, también se pueden usar en el contexto de depósitos de aleación.

Por otro lado, también se pueden usar ánodos insolubles (por ejemplo, ánodos de óxido mixto de titanio chapados), en donde los iones de zinc y/o iones metálicos adicionales extraídos del electrolito se deben añadir nuevamente de manera diferente en caso de depósitos de aleación, por ejemplo, usando un tanque que disuelve zinc.

50 El procedimiento de depósito se puede realizar con soplado de aire, con movimiento de artículos o sin movimiento, sin que exista para ello ningún inconveniente para los recubrimientos obtenidos. Para evitar o reducir la oxidación de los aditivos añadidos, se puede utilizar la separación de los espacios de electrodos o el uso de ánodos de membrana, respectivamente.

Los convertidores de corriente continua o los rectificadores de impulso disponibles comercialmente, se utilizan como fuentes de corriente.

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran la invención; sin embargo, la invención no se limita a los mismos.

## Ejemplo de preparación 1

## N,N'-bis[2-(dimetilamino)etil]urea

- 5 Se suspendieron 676,43 mL (5,883 mol) de N,N'-dimetilaminoetilamina y 174,50 g (2,905 mol) de urea y se calentaron lentamente a reflujo, con escape de amoníaco. El punto de ebullición era inicialmente de 106°C y aumentó a 160°C en 6 horas. Una vez finalizada la formación de gas, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el producto bruto se destiló a alto vacío (150°C a 0,02 mbar).

Se produjeron 557,16 g de un sólido incoloro (94,81% del teórico).

## 10 Ejemplo de preparación 2

## N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea

- 15 En un reactor con camisa doble, se suspendieron 3,527 kg (58,72 mol) de urea en 14,963 L (118,91 mol) de N,N'-dimetilaminopropilamina a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a continuación a 110 hasta 115°C en el transcurso de una hora, comenzando la reacción. El amoníaco formado se expulsó usando una inyección suave de nitrógeno. La temperatura de la reacción aumentó constantemente hasta una temperatura final de 160°C durante un período de 6 horas y se mantuvo durante 5 horas hasta que el reflujo había terminado. La mezcla de reacción se enfrió luego a 80°C y se aplicó lentamente vacío hasta alcanzar una presión final de 38 mbar.

Se obtuvieron 13,406 kg de un líquido claro y viscoso (99,10% del teórico).

## Ejemplo de preparación 3

## 20 N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]guanidina

- 25 Se calentaron 250 g (2,617 mol) de clorhidrato de guanidina a 190°C en una atmósfera de nitrógeno en un aparato de agitación de tres bocas de 2 L, formándose una masa fundida cristalina. A continuación se añadieron gota a gota 200 mL (1,57346 mol) de N,N'-dimetilaminopropilamina a 185°C en el transcurso de 90 minutos. Cuando se completó la adición, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó después nuevamente a 185°C y se añadieron continuamente 600 mL (4,720 mol) de N,N'-dimetilaminopropilamina en el transcurso de 8 horas. Una vez que había terminado la adición, la temperatura de reacción cayó a 160°C y la mezcla de reacción hirvió vigorosamente. Se añadieron rápidamente gota a gota otros 274,45 mL (2,159 mol) de N,N'-dimetilaminopropilamina y la mezcla de reacción se agitó a 150°C durante 30 minutos adicionales. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con una solución de hidróxido de sodio (30% en peso) (438 g (10,96 mol) de hidróxido de sodio disuelto en 1022 g de agua) y la mezcla se agitó durante 30 minutos.
- 30 La fase orgánica superior se separó y la fase inferior se desechó. Los componentes volátiles que todavía estaban presentes en la fase orgánica superior se eliminaron a 150°C y 12 mbar y el residuo se filtró a 150°C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se formaron 354,45 g de un aceite amarillo anaranjado (59,05% del teórico).

## Ejemplo de preparación 4

## 35 N,N'-bis[2-(dimetilamino)etil]biguanidina

- 40 Se suspendieron 17,9 g (0,144 mol) de clorhidrato de N,N'-dimetilaminoetilamina en 30 mL de butanol y se mezclaron con 12,8 g (0,144 mol) de dicianamida de sodio y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 20 horas. A continuación, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y el sólido obtenido se separó por filtración. El exceso de disolvente se eliminó a vacío. El sólido resultante se recogió nuevamente en 100 mL de butanol y se mezcló con 11,92 g (135,25 mmol) de N,N'-dimetilaminoetilamina y 32,29 g (326,96 mmol) de ácido clorhídrico concentrado (37% en peso) y la mezcla se calentó a reflujo nuevamente durante 30 horas. Una vez que terminó la reacción, se añadieron 60 mL de metanol y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas adicionales. A continuación, la mezcla de reacción se neutralizó con 43,58 g (326,95 mmol) de una solución de hidróxido de sodio al 30%. El exceso de disolvente se eliminó al vacío, el residuo se recogió en dimetilformamida y el cloruro de sodio precipitado se separó. Después, la dimetilformamida se separó por destilación al vacío y se secó al vacío a 100°C.
- 45

Se formaron 30,03 g de un sólido blanco (91,2% del teórico).

## Ejemplo de preparación 5

## N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]-succinamida

- 50 Se disolvieron 49,285 g (0,3021 mol) de dicloruro de ácido succínico en 50 mL de éter dietílico y se mezcló a máx.

10°C con enfriamiento con hielo dentro de un periodo de 2 horas con una solución etérea que consistía en 76,80 mL (0,6042 mol) de N,N'-dimetilaminopropilamina y 84,60 mL (0,6042 mol) de trietilamina en 450 mL de éter dietílico. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, se añadieron 200 mL de diclorometano y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante una hora.

5 A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el exceso de disolvente se eliminó al vacío. El residuo sólido se mezcló con 32,02 g (0,3021 mol) de carbonato de sodio y 500 mL de agua, se agitó durante 30 minutos y se eliminó el agua. El residuo sólido se recogió nuevamente en 200 mL y la mezcla de reacción se filtró. El material filtrado se mezcló con 10 g de carbón activado, se agitó durante 30 minutos y se filtró, y el exceso de etanol se eliminó al vacío. El residuo resultante se hirvió dos veces con 300 mL de acetato de etilo, desechando el sedimento insoluble. Las fracciones combinadas de acetato de etilo se mezclaron con 10 g de carbón activado y se calentaron a reflujo durante 10 minutos y luego se filtraron en caliente. El exceso de acetato de etilo se separó por destilación y el residuo se agitó en 300 mL de éter dietílico durante 10 minutos. A continuación, el sólido se separó por filtración y se secó al vacío.

Se formaron 39,08 g de un sólido marrón claro (45,16% del teórico).

#### 15 Ejemplo de preparación 6

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 4:3

Se disolvieron 20,0 g (0,099 mol) de N,N'-bis[2-(dimetilamino)etil]urea en 34,33 g de agua. A continuación, se añadieron 12,01 mL (0,0743 mol) de 1,2-bis(2-cloroetoxi)-etano y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

#### 20 Ejemplo de preparación 7

Polímero según el ejemplo de preparación 6 acidificado a pH 2

Se ajustaron a un pH de 2, 34,33 g (50% en peso) de una solución acuosa de polímero según el ejemplo de preparación 6, con 2,35 mL de ácido clorhídrico (37% en peso).

#### 25 Ejemplo de preparación 8

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 4:3

Se disolvieron 20,0 g (0,099 mol) de N,N'-bis[2-(dimetilamino)etil]urea en 30,62 g de agua. A continuación, se añadieron 8,71 mL (0,0743 mol) de bis-(2-cloroetil)-éter y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

#### 30 Ejemplo de preparación 9

Polímero según el ejemplo de preparación 8 acidificado a pH 2

Se ajustaron a un pH de 2, 30,62 g (50% en peso) de una solución acuosa de polímero según el ejemplo de preparación 8, con 2,52 mL de ácido clorhídrico (37% en peso).

#### 35 Ejemplo de preparación 10

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X = Cl, Y = Br, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; relación molar A:B = 4:3

Se disolvieron 50,0 g (0,2171 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 75,86 g de agua. A continuación, se añadieron 16,26 mL (0,1628 mol) de 1-bromo-3-cloropropano y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero. El polímero obtenido de esta manera se ajustó a un pH de 2,5 con 2,74 mL de ácido clorhídrico (37% en peso).

#### 40 Ejemplo de preparación 11

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X = Cl, Y = Br, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; relación molar A:B = 5:4

Se disolvieron 50,0 g (0,2171 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 77,90 g de agua. A continuación, se añadieron 17,44 mL (0,1737 mol) de 1-bromo-3-cloropropano y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero. El polímero obtenido de esta manera se ajustó a un pH de 2,5 con 1,94 mL de ácido clorhídrico (37% en peso).

## Ejemplo de preparación 12

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en la que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 4:3

- 5 Se disolvieron 289,74 g (1,2578 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 423,29 g de agua. A continuación, se añadieron 111,69 mL (0,9433 mol) de bis-(2-cloroetil)-éter y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 3 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

## Ejemplo de preparación 13

Polímero según el ejemplo de preparación 12 acidificado a pH 2

- 10 Se ajustaron a un pH de 2, 30,62 g (50% en peso) de una solución acuosa de polímero según el ejemplo de preparación 12, con 2,52 mL de ácido clorhídrico (37% en peso).

## Ejemplo de preparación 14

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 5:4

- 15 Se disolvieron 15,95 g (0,0693 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 23,79 g de agua. A continuación, se añadieron 6,49 mL (0,0554 mol) de bis-(2-cloroetil)-éter y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

## Ejemplo de preparación 15

Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 10:9

- 20 Se disolvieron 14,18 g (0,0616 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 22,02 g de agua. A continuación, se añadieron 6,56 mL (0,0554 mol) de bis-(2-cloroetil)-éter y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

## Ejemplo de preparación 16

- 25 Polímero con un monómero A1 de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = NH, un monómero B1 en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y un monómero B2 en el que X, Y = Cl, R9 = CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>; relación molar A:B1:B2 = 4:2:1

- 30 Se disolvieron 50 g (0,218 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 65,59 g de agua. A continuación, se añadieron 12,79 mL (0,109 mol) de bis-(2-cloroetil)-éter y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Una vez que terminó la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a una solución acuosa de oligómero al 50% en peso con 2,8 g de agua. Se añadieron 5,25 mL (0,0545 mol) de 1,3-dicloro-2-propanol a esta solución de oligómero y la mezcla de reacción se calentó nuevamente a 80°C durante 4 horas. Se formó una solución acuosa de polímero.

## Ejemplo de preparación 17

Polímero según el ejemplo de preparación 16 acidificado a pH 2

- 35 Se ajustaron a un pH de 2, 13,629 g (50% en peso) de una solución acuosa de polímero según el ejemplo de preparación 16, con 2,5 mL de ácido clorhídrico (37% en peso).

## Ejemplo de preparación 18

Polímero con un monómero A de Fórmula IV, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R8 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y X, Y = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 4:3

- 40 Se disolvieron 5 g (17,5 mmol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]-succinamida en 7 g de agua y se mezclaron con 1,87 g (13,1 mmol) de bis-(2-cloroetil)-éter. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 12 horas. Se formó una solución acuosa de polímero.

## Ejemplo de preparación 19

- 45 Polímero con un monómero A de Fórmula III, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo; R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y X, Y = NH, y un monómero B en el que X, Y = Cl, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 4:3

Se disolvieron 0,9 g (3,68 mmol) de N,N'-bis[2-(dimetilamino)etil]biguanidina en 10 mL de agua y se mezclaron con 0,39 g (2,76 mmol) de bis-(2-cloroetil)-éter. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24

horas. Se formó una solución acuosa de polímero.

Ejemplo de preparación 20

Oligómero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl; R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 2:1

- 5 Se disolvieron 100 g (0,434 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 131,35 g de agua. A continuación, se añadieron 25,72 mL (0,217 mol) de bis-(2-cloroetil)-éter y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución acuosa de oligómero.

Ejemplo de preparación 21

- 10 Oligómero según el ejemplo de preparación 20 acidificado a pH 2

Se añadió a 50 g de una solución de oligómero (50% en peso) preparada de acuerdo con el ejemplo de preparación 20, ácido clorhídrico concentrado hasta que se alcanzó un pH de 2.

Ejemplo de preparación 22

- 15 Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X = Cl, Y = Br, R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; relación molar A:B = 2:1

Se disolvieron 50,0 g (0,2171 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 66,91 g de agua. A continuación, se añadieron 17,26 mL (0,1086 mol) de 1-bromo-3-cloropropano y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 16 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

Ejemplo de preparación 23

- 20 Polímero con un monómero A de Fórmula II, en el que R1, R2, R5, R6 = metilo, R3, R4 = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y X = O, y un monómero B en el que X, Y = Cl; R9 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; relación molar A:B = 4:3

Se disolvieron 10,0 g (0,0436 mol) de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea en 16,31 g de agua. A continuación, se añadieron 5,29 mL (0,0327 mol) de 1,2-bis(2-cloroetoxi)-etano y la mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 4 horas. Después de enfriar, se obtuvo una solución acuosa de polímero.

- 25 Los baños electrolíticos con los polímeros preparados de acuerdo con los ejemplos de preparación 6 a 23 como aditivos, se sometieron a los siguientes procedimientos de ensayo.

Ejemplos de aplicación 1 a 11 - Electrolitos alcalinos

Procedimientos de ensayo utilizados

(a) Ensayo rápido de ampollas

- 30 Para evaluar la formación de ampollas, se empleó el ensayo de ampollas de acuerdo con el documento EP 1 114 206 B1. Se utilizó el siguiente electrolito de base en el ensayo de las ampollas:

15,6 g/L	Zinc
127 g/L	NaOH
15 mL/L	Protolux Modifier 2x™ conc. (Atotech Deutschland GmbH)
4 mL/L	Protolux 3000 Additive™ (Atotech Deutschland GmbH)
0,66 g/L	Polímeros según los ejemplos de preparación 6 a 17 o polímeros comparativos (como sustancia sólida)
10 mg/L	Cloruro de 1-bencil-3-carbamoil-piridinio

(b) Ensayos de distribución del espesor de capa

Se utilizó el siguiente electrolito de base:

15,6 g/L	Zinc
127 g/L	NaOH

## ES 2 788 080 T3

15 mL/L	Protolux Modifier 2x™ conc. (Atotech Deutschland GmbH)
4 mL/L	Protolux 3000 Additive™ (Atotech Deutschland GmbH)
0,66 g/L	Polímeros según los ejemplos de preparación 6 a 17 o polímeros comparativos (como sustancia sólida)
10 mg/L	Cloruro de 1-bencil-3-carbamoil-piridinio

5 Se cargaron 250 mL de la solución en una celda de Hull. Como ánodo sirvió un ánodo de zinc. La chapa del cátodo se revistió durante 15 minutos a 1 A y temperatura ambiente. Una vez que terminó el recubrimiento, la chapa se enjuagó, se abrigantó en ácido nítrico (0,3% en volumen) durante 10 s, se enjuagó nuevamente y se secó bajo aire comprimido. El espesor de la capa se midió en dos puntos situados a 3 cm del borde inferior y a 2,5 cm del borde lateral derecho e izquierdo, con una alta densidad de corriente (2,8 A/dm<sup>2</sup>, HCD) y baja densidad de corriente (0,5 A/dm<sup>2</sup>, LCD). Con XRF (fluorescencia de rayos X) se midió en cuatro puntos en la posición respectiva, para mantener el menor error de medición posible. La distribución del espesor de capa corresponde a la relación entre los valores medidos para el espesor de la capa con mayor densidad de corriente (HCD) y con menor densidad de corriente (LCD), es decir, la distribución del espesor de capa = HCD/LCD. Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Ejemplos de aplicación 1 a 9

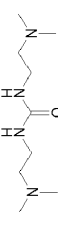
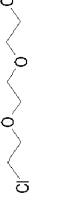
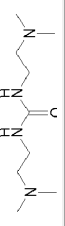
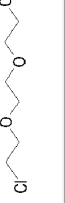
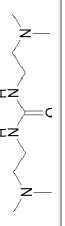

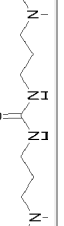
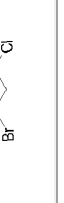
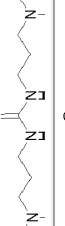
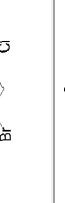
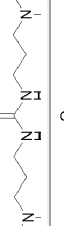

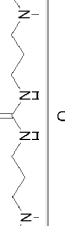

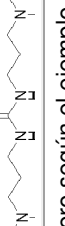

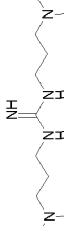

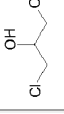
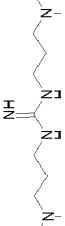

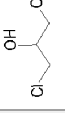
Ej.	Polímero según el ejemplo de preparación	Monómero A	Monómero B	A:B	Adición de HCl	pH	HCD (µm)	LCD (µm)	HCD / LCD	Quemadura	Ampollas	Brillo
1	6			4:3	no	10	6,9	3,5	2,0	muy fuerte	ninguna	++
2	7			4:3	si	2	6,3	4,5	1,5	muy poca	ninguna	++
3	8			4:3	no	10	7,7	3,9	1,8	muy poca	ninguna	++
4	10			4:3	si	2,5	5,4	2,8	1,9	no	ninguna	++
5	11			5:4	si	2,0	4,5	3,3	1,36	no	ninguna	++
6	12			4:3	no	10	4,7	3,3	1,4	no	ninguna	++
7	14			5:4	no	10	4,6	3,2	1,44	no	ninguna	++
8	15			10:9	no	10	4,7	3,4	1,38	no	ninguna	++
9	Experimento comparativo: uso de un polímero según el ejemplo de preparación 2.2 del documento EP 1 114 206 B1											

Tabla 2: Ejemplos de aplicación 9 a 11

Ej.	Polímero según el ejemplo de preparación	Monómero A	Monómero B1	Monómero B2	A1:B1:B2	Adición de HCl	pH	HCD (µm)	LCD (µm)	HCD / LCD	Quemadura	Ampollas	Brillo
10	16				4:2:1	no	12	6,1	3,0	2,0	ninguna	no	++
11	17				4:2:1	si	2,0	6,0	3,7	1,6	ninguna	no	+++
9	Experimento comparativo: uso de un polímero según el ejemplo de preparación 2.2 del documento EP 1 114 206 B1												

La Tabla 1 muestra el espesor de la capa (y, por lo tanto, el rendimiento de corriente), el brillo, las quemaduras y la distribución del espesor de capa en los electrolitos de acuerdo con la invención para el depósito de una capa de zinc. Como se puede observar en la Tabla 1, el uso de los polímeros de Fórmula I como aditivos en baños galvánicos conduce a mejores distribuciones del espesor de capa. La distribución del espesor de capa es la relación entre el espesor de la capa de zinc en el intervalo de alta densidad de corriente (HCD) y el espesor de la capa en el intervalo de baja densidad de corriente (LCD), como se muestra en la Tabla 1. La relación peor es la de 2,6 para el Ejemplo 9 (técnica anterior), mientras que cuando se usan los aditivos de acuerdo con la invención, está comprendida entre 1,38 (Ejemplo 8) y 2,0 (Ejemplo 1). Además, las quemaduras en el intervalo de alta densidad de corriente, tal y como aparecen en los refinadores de grano comerciales (Ejemplo 9), son más débiles o ya no están presentes. Dependiendo de la polaridad de los dihaluros utilizados, los polímeros pueden o deben tener un mayor grado de polimerización.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los resultados del depósito se pueden influir decisivamente o variar específicamente mediante la adición de equivalentes de iones de haluro adicionales, que se pueden añadir más ventajosamente acidificando el polímero original. Se puede observar en los ejemplos 1 y 2 que añadir ácido clorhídrico (aproximadamente 2 equivalentes por polímero equivalente), por un lado, reduce la dispersión del electrolito y, por otro lado, la tendencia a quemaduras. La adición de haluro aumenta el rendimiento de corriente en el intervalo de baja densidad de corriente. Los rendimientos de corriente mucho más altos en el intervalo de baja densidad de corriente son particularmente interesantes para aplicaciones galvanoplásticas en tambor. Los iones de haluro pueden estar para ello en forma de los ácidos minerales correspondientes, o mediante una cuaternización de las funcionalidades amino terciarias terminales con haluros de alquilo apropiados o mediante la adición de haluros de metales alcalinos, alcalinotérreos, de zinc o de amonio. Además de los haluros de amonio no sustituidos, en este caso se pueden emplear haluros de alquilamonio, como, por ejemplo, cloruro de tetraalquilamonio o sales de amonio, como se describe, por ejemplo, en el documento US 3.960.677.

Como se puede observar en la Tabla 2, con el uso de polímeros mixtos se pueden obtener depósitos de zinc más brillantes teniendo a la vez una dispersión mejorada. En este caso, también con la adición de iones de haluro adicionales (por ejemplo, mediante la adición de ácido clorhídrico) se puede alcanzar, por un lado, mejorar la dispersión y, por otro lado, mejorar aún más el brillo.

Ejemplos de aplicación 12 y 13: Electrolitos alcalinos de zinc-níquel

Procedimientos de ensayo utilizados

(c) Ensayos de distribución del espesor de capa

Se utilizó el siguiente electrolito de base:

10 g/L	Zinc
2 g/L	Níquel
80 g/L	Trietanolamina
36 g/L	Tetraetilenpentamina
0,66 g/L	Aditivos según los ejemplos de preparación 6 a 17 o polímeros comparativos (como sustancia sólida)
60 mg/L	Cloruro de 1-bencil-3-carboxil-piridinio

Se cargaron 250 mL de la solución en una celda de Hull. Como ánodo sirvió un ánodo de zinc. La chapa del cátodo se revistió durante 15 minutos a 1 A y temperatura ambiente. Una vez que terminó el recubrimiento, la chapa se enjuagó, se abrigó en ácido nítrico (0,3% en volumen) durante 10 s, se enjuagó nuevamente y se secó bajo aire comprimido. El espesor de la capa se midió en dos puntos situados a 3 cm del borde inferior y a 2,5 cm del borde lateral derecho e izquierdo, con una alta densidad de corriente (2,8 A/dm<sup>2</sup>, HCD) y baja densidad de corriente (0,5 A/dm<sup>2</sup>, LCD). Con XRF se midió en cuatro puntos en la posición respectiva, para mantener el menor error de medición posible. La distribución del espesor de la capa corresponde a la relación entre los valores medidos para el espesor de capa con mayor densidad de corriente (HCD) y con menor densidad de corriente (LCD), es decir, la distribución del espesor de capa = HCD/LCD. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.



Tabla 3: Ejemplos de aplicación 12 y 13

Ej.	Polímero	HCD (µm)	LCD (µm)	Contenido en Ni [%] HCD	Contenido en Ni [%] LCD	Brillo	Observación
12	Polímero según el Ejemplo de preparación 13	8,64	3,3	10,7	10,1	+++	Brillo continuo
13	Ejemplo comparativo con Mirapol WT™ (según el documento US 5.435.898; columna 3, línea 17 y siguientes)	8,64	3,0	11,2	9,4	++	Depósito mate a densidades de corriente muy bajas

5 La Tabla 3 ilustra claramente el efecto de las composiciones electrolíticas de acuerdo con la invención sobre los depósitos de zinc-níquel. Como se puede observar a partir de la Tabla 3, con los polímeros de Fórmula I en electrolitos de zinc-níquel se obtiene un depósito uniforme y brillante en todo el intervalo de densidad de corriente. Con los conocidos polímeros Mirapol WT™ (Ejemplo 13), las capas brillantes homogéneas solo se pueden obtener en intervalos de densidad de corriente de alta a media.

Ejemplos de uso 14 a 22 - Electrolitos ácidos de zinc

Procedimientos de ensayo utilizados

10 (d) Ensayo de las propiedades ópticas

Se utilizó el siguiente electrolito de base:

58 g/L Cloruro de zinc

180 g/L Cloruro de amonio

3,3 g/L Benzoato de sodio

2,6 g/L un  $\alpha$ -naftol etoxilado (peso molecular de aproximadamente 670 g/mol)

2,65 g/L un alquilnaftalensulfonato de sodio

1,24 g/L Ácido clorhídrico (al 33%)

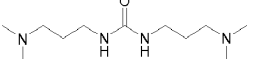
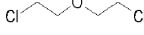
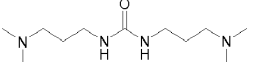

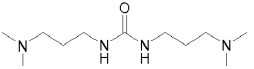
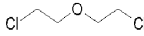
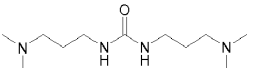

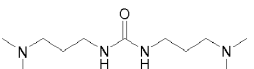

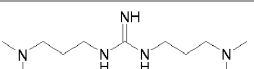

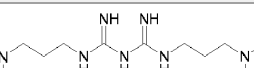
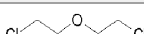
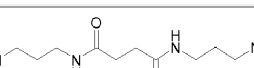
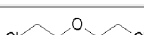
2,0 g/L Polímero o polímero comparativo de acuerdo con la Tabla 4 (como una solución al 50%)

0,5 g/L Clorobenzaldehído

Amoníaco (al 30%) para ajustar el pH de 5 a 7

15 Se cargaron 250 mL de la solución en una celda de Hull. Un ánodo de zinc sirvió como ánodo. La chapa del cátodo se revistió durante 15 minutos a 1 A y temperatura ambiente. Una vez que terminó el recubrimiento, la chapa se enjuagó, se abrigó en ácido nítrico (0,3% en volumen) durante 10 s, se enjuagó nuevamente y se secó bajo aire comprimido. Las propiedades ópticas de la chapa se evaluaron visualmente. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

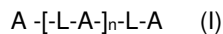
Tabla 4: Ejemplos de aplicación 14 a 22

Ej.	Monómero A	Monómero B	A:B	Adición de HCl	pH	Brillo	Neblina	Quemadura
14			2:1	no	12	++	-	poca
15			2:1	si	2,0	++++	-	poca
16			4:3	si	2,0	+++	-	poca
17			2:1	si	2,0	+++	-	poca
18			5:4	no	12	+++	-	poca
19			4:3	no	12	++++	-	ninguna
20			4:3	no	12	+++	-	poca
21			4:3	no	12	+++	-	poca
22	Experimento comparativo con Mirapol WT™ (según el documento US 5.435.898; columna 3, línea 17 y siguientes)					++	presente	muy fuerte

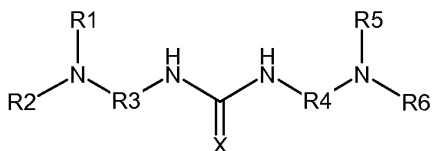
5 La Tabla 4 ilustra claramente que con los polímeros de Fórmula I se pueden evitar las quemaduras que aparecen con frecuencia en los baños de zinc ácidos convencionales. Como se puede observar a partir de la Tabla 4, con los polímeros de Fórmula I se obtienen depósitos de zinc más brillantes a partir de baños débilmente ácidos que contienen amonio, que con polímeros disponibles comercialmente. Al añadir haluro, por ejemplo, en forma de ácido clorhídrico, se puede lograr una mejora de la capa (véanse los ejemplos 14 y 15: mayor brillo cuando se usa una composición de acuerdo con el ejemplo 15 que contiene cloruro).

**REIVINDICACIONES**

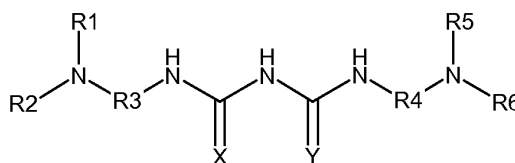
1. Baño electrolítico para la electrodeposición de una capa de zinc o de aleación de zinc, en donde el baño electrolítico contiene un polímero con la siguiente Fórmula I



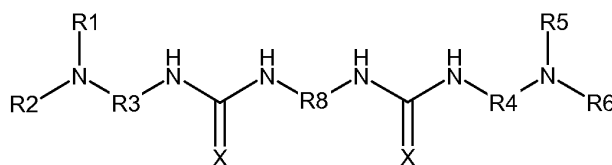
5 en donde A representa una unidad que se deriva de un compuesto diamino de una de las siguientes Fórmulas II a VII



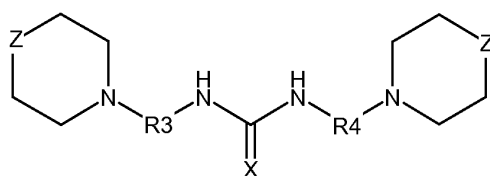
**Fórmula II**



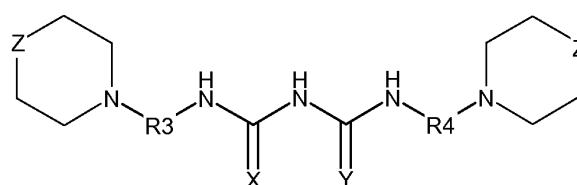
**Fórmula III**



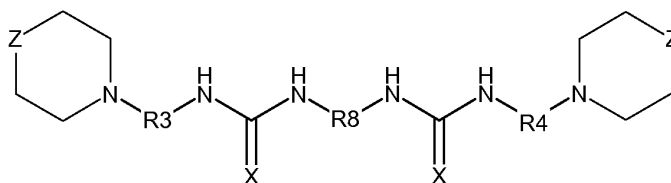
**Fórmula IV**



**Fórmula V**



**Fórmula VI**



**Fórmula VII**

en donde

X e Y pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan O o NR, en donde R es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

Z puede ser en cada caso igual o diferente y representa O o S,

10 R1, R2, R5 y R6 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y

R3, R4, R8 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, en donde p representa un número entero de 2 a 12, o un grupo -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en donde n está comprendido entre 1 y 40,

en donde L representa un radical divalente que se selecciona a partir del grupo que consiste en

15 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, en donde p está comprendido entre 1 y 12,

-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- y -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en donde q está comprendido entre 1 y 40,

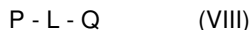
en donde las unidades individuales A pueden ser iguales o diferentes,

en donde los radicales individuales L pueden ser iguales o diferentes,

en donde n es un número entero y n es > 0,

en donde la cadena polimérica tiene unidades A en ambos extremos, y

5 en donde se puede obtener el polímero haciendo reaccionar uno o varios compuestos diamino de las Fórmulas II a VII con uno o varios compuestos de la siguiente Fórmula VIII,



en donde L tiene el mismo significado que en la Fórmula I y en donde P y Q pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan halógenos tales como Cl, Br e I u OMs (mesilato), OTf (triflato), ONf (nonaflato) u OTs (tosilato) y

10 en donde la relación (nA:nB) entre la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de las Fórmulas II a VII (nA) y la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de Fórmula VIII (nB), es de al menos 1,1:1.

2. Baño electrolítico según la reivindicación 1, en el que R1, R2, R5 y R6 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan metilo, etilo, hidroxietilo o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-OH, en donde y está comprendido entre 0 y 4.

15 3. Baño electrolítico según la reivindicación 1 o 2, en el que R3, R4, R8 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan un grupo etileno, propileno, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

4. Baño electrolítico según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que L representa un radical divalente, que se selecciona a partir del grupo que consiste en -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, en donde p está comprendido entre 2 y 4, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

5. Baño electrolítico según la reivindicación 1, en el que la relación n<sub>A</sub>:n<sub>B</sub> es de al menos 1,3:1.

20 6. Baño electrolítico según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de Fórmula I no tiene ningún halógeno unido orgánicamente.

7. Baño electrolítico según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero de Fórmula I tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol.

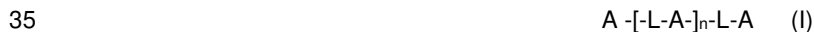
25 8. Baño electrolítico según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero de Fórmula I está contenido en una cantidad de 0,01 a 50 g/L.

9. Baño electrolítico según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se han añadido iones de haluro al polímero de Fórmula I.

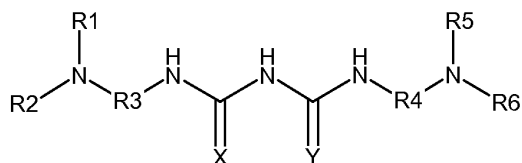
30 10. Baño electrolítico según la reivindicación 9, en el que la adición de los iones de haluro se ha llevado a cabo mediante la adición de los ácidos minerales correspondientes, mediante una cuaternización de los grupos amino terciarios terminales con los haluros de alquilo correspondientes o mediante la adición de haluros de metales alcalinos, alcalinotérreos, de zinc o de amonio.

11. Baño electrolítico según la reivindicación 9 o 10, en el que el polímero de Fórmula I se ha acidificado con aproximadamente 2 equivalentes de ácido clorhídrico por equivalente de polímero.

12. Polímero de la siguiente Fórmula I,



en donde A representa una unidad derivada de un compuesto diamino de la siguiente Fórmula III



Fórmula III

en donde

X e Y pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan O o NR, en donde R es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R1, R2, R5 y R6 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y

R3 y R4 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan  $(\text{CH}_2)_p$ , en donde p es un número entero de 2 a 12, o un grupo  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , en donde n está comprendido entre 1 y 40,

5 en donde L representa un radical divalente que se selecciona a partir del grupo que consiste en

$-(\text{CH}_2)_p-$ , en donde p está comprendido entre 1 y 12,

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  y  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_q-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , en donde q está comprendido entre 1 y 40;

en donde las unidades individuales A pueden ser iguales o diferentes,

en donde los radicales individuales L pueden ser iguales o diferentes,

10 en donde n es un número entero y n es  $> 0$ ,

en donde la cadena polimérica tiene unidades A en ambos extremos, y

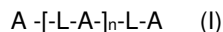
en donde se puede obtener el polímero haciendo reaccionar uno o varios compuestos diamino de Fórmula III con uno o varios compuestos de la siguiente Fórmula VIII,



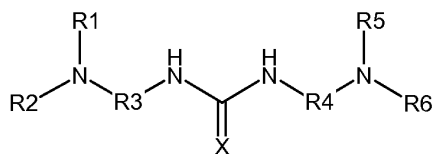
15 en donde L tiene el mismo significado que en la Fórmula I y en donde P y Q pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan halógenos tales como Cl, Br e I u OMs (mesilato), OTf (triflato), ONf (nonaflato) u OTs (tosilato) y

en donde la relación (nA:nB) entre la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de las Fórmulas II a VII (nA) y la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de Fórmula VIII (nB), es de al menos 1,1:1.

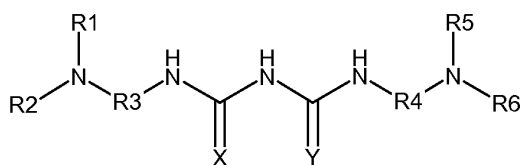
20 13. Uso de un polímero de la siguiente Fórmula I como abrillantador en un baño electrolítico para la electrodeposición de una capa de zinc o de aleación de zinc,



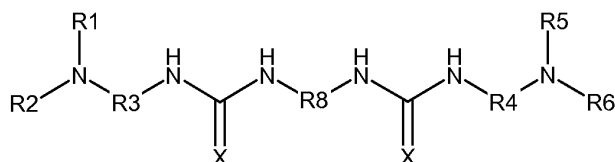
en donde A representa una unidad que se deriva de un compuesto diamino de una de las siguientes Fórmulas II a VII



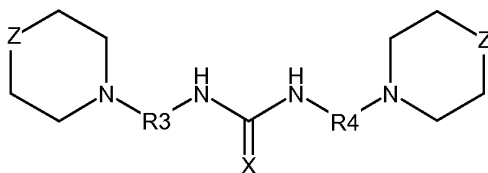
Fórmula II



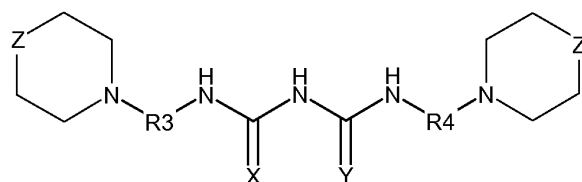
Fórmula III



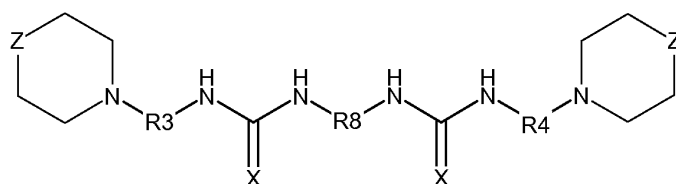
Fórmula IV



Fórmula V



Fórmula VI



Fórmula VII

en donde

X e Y pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan O o NR, en donde R es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

Z puede ser en cada caso igual o diferente y representa O o S,

5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, y

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, en donde p representa un número entero de 2 a 12, o un grupo -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en donde n está comprendido entre 1 y 40,

en donde L representa un radical divalente que se selecciona a partir del grupo que consiste en

10 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, en donde p está comprendido entre 1 y 12,

-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- y -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en donde q está comprendido entre 1 y 40,

en donde las unidades individuales A pueden ser iguales o diferentes,

en donde los radicales individuales L pueden ser iguales o diferentes,

en donde n es un número entero y n es > 0,

15 en donde la cadena polimérica tiene unidades A en ambos extremos, y

en donde se puede obtener el polímero haciendo reaccionar uno o varios compuestos diamino de las Fórmulas II a VII con uno o varios compuestos de la siguiente Fórmula VIII,

P - L - Q (VIII)

en donde L tiene el mismo significado que en la Fórmula I y en donde P y Q pueden ser en cada caso iguales o diferentes y representan halógenos tales como Cl, Br e I u OMs (mesilato), OTf (triflato), ONf (nonaflato) u OTs (tosilato) y

5 en donde la relación ( $n_A:n_B$ ) entre la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de las Fórmulas II a VII ( $n_A$ ) y la cantidad total de sustancia utilizada del (de los) compuesto(s) de Fórmula VIII ( $n_B$ ), es de al menos 1,1:1.

14. Procedimiento para la electrodeposición de recubrimientos brillantes y planos de zinc o de aleación de zinc, que comprende la etapa de introducir un sustrato que se va a recubrir en un baño electrolítico según una de las reivindicaciones 1 a 11.