



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900472298
Data Deposito	18/10/1995
Data Pubblicazione	18/04/1997

Priorità	08/328367
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	25	D		

Titolo

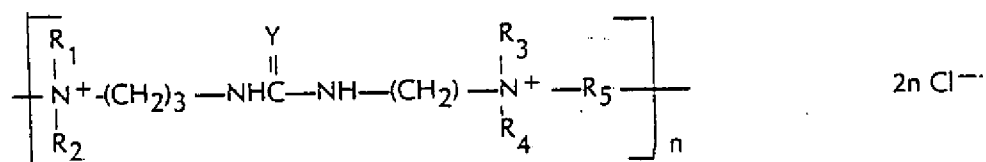
BAGNI ALCALINI ELETTROLITICI E PROCEDIMENTI PER ZINCO E LEGHE DI ZINCO
--

alcoli quali monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina; poliammine quali etilendiammina; sali di acidi aminocarbossilici quali etilendiammina tetraacetati e nitrilotriacetati; alcoli polivalenti come il sorbitolo, e tiouree. Questi composti possono essere usati da soli o in combinazione. I gluconati rappresentano l'agente chelante preferito, in particolare il sale sodico.

Il bagno elettrolitico della presente invenzione può contenere additivi del tipo convenzionalmente usato nei bagni elettrolitici alcalini di zinco e include materiali quali brillantanti, ad esempio aldeidi, affinatori della grana, ad esempio poliammine, gelatina, colle, peptone, e alcoli polivinilici. Esempi di detti altri additivi sono p-metossibenzaldeide, eliotropina e vanillina. La vanillina è un additivo preferito nel bagno elettrolitico dell'invenzione. Tipicamente, gli additivi costituiti da aldeidi avranno una concentrazione compresa tra circa 1 e circa 80 mg/l o più e preferibilmente tra circa 3 e circa 50 mg/l.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Un aspetto essenziale dell'invenzione è la scoperta che una particolare classe di polimeri cationici assicura una placcatura migliore e altri vantaggi operativi se usata in tutti i tipi di bagni elettrolitici di zinco e leghe di zinco, inclusi i convenzionali bagni di zinco e leghe di zinco. I polimeri preferiti sono rappresentati dalla formula:



in cui Y è scelto dal gruppo costituito da S e O; n è almeno 1; R₁, R₂, R₃ e R₄ possono essere uguali o diversi e sono scelti nell'ambito del gruppo costituito da metile, etile, isopropile, 2-idrossietile e -CH₂CH₂(OCCH₂CH₂)_xOH, potendo essere X compreso tra 0 e 6; e R₅ è scelto dal gruppo formato da (CH₂)₂-O-(CH₂)₂; (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂ e CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂-CHOH-CH₂.

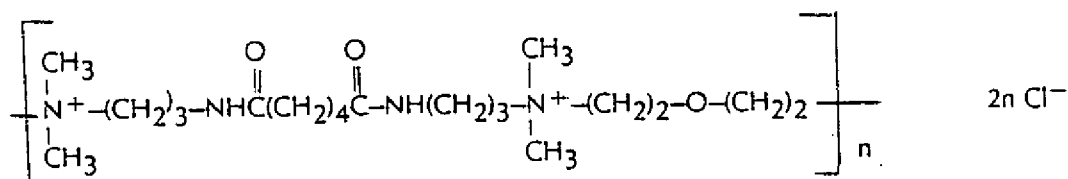
Il polimero preferito a motivo della sua dimostrata efficacia è il MIRAPOL®WT, CAS No. 68555-36-2. Questo polimero ha un peso molecolare medio di 2200, n = 6 (media), Y-O, R₁-R₄ sono tutti metile e R₅ è (CH₂)₂-O-(CH₂)₂. Il MIRAPOL®WT, il polimero preferito, è chimicamente poli-[N-[-3-(dimetilammino)propil]-N'-[3-(etilenossietilene dimetilammonio)propil] urea dicloruro].

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

I polimeri di ammonio quaternario e il loro metodo di preparazione sono illustrati nel brevetto USA n. 4.157.388, rilasciato a A.Christiansen, essendo detto brevetto qui incorporato per riferimento. Come illustrato nel brevetto, un'ammina d'eterziaria della formula II viene condensata con un dialogeno (B) per formare il polimero. Sono stati ottenuti pesi

molecolari compresi tra circa 2000 e 40.000, ma sono contemplati anche pesi molecolari bassi sino a 350 o alti sino a 100.000. Il polimero è qui usato in quantità sino a circa 10 g/l o più, preferibilmente tra circa 0,5 e 3 g/l nel bagno, e più preferibilmente tra circa 1 e circa 1,5 g/l. Di preferenza il polimero è disciolto in acqua a una concentrazione di circa 50-300 g/l, ad esempio 240 g/l, utilizzandone una quantità appropriata per costituire il bagno.

Un'altra classe di polimeri di ammonio quaternario è rappresentata dal MIRAPOL® AD-1, identificato come CAS No. 90624-75-2. Questo polimero ha la formula:



Questo polimero ha un peso molecolare medio di circa 50.000 e $n = 100$ (media). I gruppi metilici e il gruppo $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ corrispondono a R_1-R_4 e R_5 della formula generale per il MIRAPOL WT. R_1-R_5 per MIRAPOL AD-1 è come definito per MIRAPOL®WT.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

La placcatura elettrolitica di zinco e leghe di zinco realizzata secondo il procedimento della presente invenzione si conduce in modo convenzionale fondamentalmente facendo passare una corrente continua da un anodo attraverso il bagno alcalino

acquoso al voluto manufatto al catodo che dev'essere placcato con lo zinco o la lega di zinco. Il procedimento può essere effettuato a una temperatura compresa tra circa 10 e circa 100°C, tipicamente tra circa 15 e circa 45°C. Le densità di corrente usate possono arrivare a circa 200 ampere per piede quadrato (ASF)(0,21 A/cm²) o più, con un intervallo preferito di circa 1-120 ASF (0,001-0,13 A/cm²) soddisfacente per la maggior parte delle operazioni di placcatura. Si può ricorrere a un'ampia gamma di operazioni di placcatura, come l'elettrodeposizione con sostegno e la barilatura in bagno galvanico. Altri metodi di placcatura includono un metodo continuo (bobina-bobina).

Onde illustrare la composizione e il procedimento della presente invenzione, vengono proposti gli esempi seguenti. Si deve comprendere che gli esempi sono forniti a scopo illustrativo e non devono essere intesi come limitanti la portata della presente invenzione, come qui descritta e delineata nelle rivendicazioni.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Esempio 1

Si preparò un elettrolita acquoso adatto per placcare una lega zinco-ferro-cobalto, contenente 7,5 g/l di ossido di zinco, 105 g/l di NaOH, 25 g/l di gluconato di sodio, 75 mg/l di cobalto come metallo (alimentato come solfato di cobalto (II)), 50 mg/l di ferro come metallo (alimentato come solfato ferroso) e 1,4 g/l di MIRAPOL® WT (alimentato come 240 g/l di

soluzione acquosa). Pannelli di acciaio di 6-2,5 pollici x 4 pollici (15,2-6,3 cm x 10,1 cm) furono placcati a 21 ASF ($0,023 \text{ A/cm}^2$) per 20 minuti a temperatura ambiente. I pannelli furono quindi risciacquati e cromati in un bagno di cromazione nera contenente acido cromico, acido solforico, acido fosforico e sali inorganici per immersione a temperatura ambiente.

I pannelli cromati avevano una leggera iridescenza ed erano commercialmente soddisfacenti. Prove di confronto usando un bagno commerciale contenente un copolimero imidazolo-epicloridrina + una poliammide produssero pannelli non soddisfacenti da un punto di vista commerciale e con iridescenza più significativa.

Esempi 2-3

Si usò l'elettrolita acquoso dell'esempio 1 per placcare pannelli di acciaio a 2 ampere in una cella Hull (esempio 2). Si preparò poi come esempio 3 un altro elettrolita contenente gli stessi materiali, ad eccezione del fatto che l'ossido di zinco era 15 g/l e l'idrossido di sodio era 142,5 g/l. Una cella Hull fornisce una densità di corrente diversa lungo l'estensione di un singolo pannello, cosicchè è possibile misurare gli spessori di placcatura nell'intervallo di densità di corrente. Si ottennero i seguenti risultati per una placcatura a temperatura ambiente in un periodo di 30 minuti:

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Spessore della placcatura (10^{-6} pollici; $10^{-6} \cdot 25,4$ mm)

Densità di corrente (ASF)

Bagno	80	60	40	20	4	Rapporto 80/4
Esempio 2	281	286	276	235	171	1,75
Esempio 3	597	573	488	409	208	2,9
Bagno commerciale*	542	480	438	309	149	3,6

* Bagno commerciale dell'esempio 1

Esempio 4

Si preparò un elettrolita acquoso adatto per placcare una lega zinco-ferro-cobalto, contenente 15 g/l di ossido di zinco, 139,5 g/l di NaOH, 63 mg/l di ferro come metallo (alimentato come solfato ferroso), 48 mg/l di cobalto come metallo (alimentato come solfato di cobalto), 25 g/l di gluconato di sodio e 1,5 g/l di MIRAPOL® WT (alimentato come 240 g/l di soluzione acquosa).

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Sei pannelli furono placcati e cromati come nell'esempio 1. Tre pannelli cromati furono anche trattati termicamente a 120°C per un'ora. Sei pannelli furono placcati e cromati come nell'esempio 1 usando il bagno commerciale. I pannelli furono testati per la corrosione per mezzo del test della nebbia con sali neutri, ASTM B-117.

I pannelli trattati termicamente preparati usando il ba-

gno commerciale mostrarono una corrosione bianca tra 96 e 168 ore e una corrosione rossa tra 120 e 330 ore. I pannelli trattati termicamente preparati secondo l'invenzione non mostrarono una significativa corrosione bianca o rossa sino a 744 ore. Nessuna corrosione significativa venne riscontrata per i pannelli non trattati termicamente.

Esempio 5

Si preparò un elettrolita acquoso adatto per placcare una lega zinco-ferro-cobalto, contenente 15 g/l di ossido di zinco, 135 g/l di NaOH, 75 g/l di gluconato di sodio, 66 mg/l di ferro, 50 mg/l di cobalto, 40 mg/l di vanillina e 1,0 g/l di MIRAPOL® WT (alimentato come 240 g/l di soluzione acquosa). Elementi di fissaggio in acciaio furono placcati in un barile (8,5 x 12 pollici; 21,6 x 30,5 cm) a 1-10 ASF (0,001-0,01 A/cm²) e temperatura ambiente.

Si ottennero eccellenti risultati di placcatura e annerimento con cromato. Livelli più bassi di gluconato di sodio (25 g/l e 50 g/l) non diedero gli stessi risultati di placcatura e annerimento.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Questo esempio dimostra la necessità di avere maggiori concentrazioni di agente complessante in bagni di barilatura in bagno galvanico contenenti zinco.

Esempio 6

Si preparò un elettrolita acquoso adatto per la placcatura di una lega zinco-ferro-cobalto, contenendo l'elet-

trolita 7,5 g/l di ossido di zinco, 135 g/l di NaOH, 50 g/l di gluconato di sodio, 50 mg/l di cobalto, 80 mg/l di ferro, 1,5 g/l di MIRAPOL® WT e 40 mg/l di vanillina. Piccoli elementi di fissaggio in acciaio furono sottoposti a barilatura in bagno galvanico nelle seguenti condizioni commerciali: barile 36 pollice (91,5 cm), carico 100 libbre (45 Kg), dimensioni del bagno 150 galloni (567 l) e 1-10 ASF (0,001-0,01 A/cm²) a temperatura ambiente.

Ricorrendo alla cromatazione in barile si ottennero un'eccellente placcatura e rivestimenti di cromato brillanti e senza bolle. Analoghi risultati si ottennero in una prova con un carico di 1000 libbre (450 Kg).

Si osserverà perciò che gli scopi sopra indicati, tra quelli resi evidenti dalla precedente descrizione, si conseguono con efficacia e, potendo apportare vari cambiamenti nelle suddette composizioni e nei suddetti procedimenti senza discostarsi dallo spirito e dalla portata dell'invenzione, si intende che tutto quanto è contenuto nella descrizione precedente dovrà essere interpretato come avente valore illustrativo e non in un senso limitativo.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

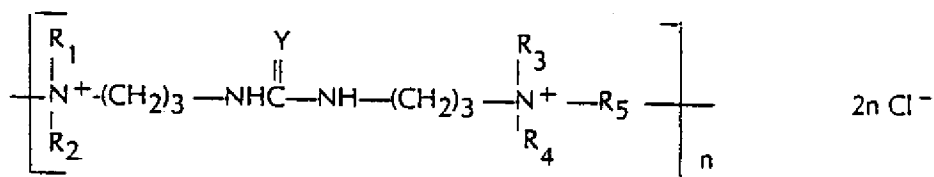
Mentre l'invenzione è stata illustrata e descritta in quelle che sono ritenute essere le realizzazioni più pratiche e preferite, si riconoscerà che sono possibili molte variazioni che rientrano nella portata dell'invenzione, essendo perciò le rivendicazioni allegate da considerare come

uno spettro completo di equivalenti.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Rivendicazioni:

1. Un bagno alcalino acquoso adatto per elettrodepositare zinco e leghe di zinco comprendente una fonte di ioni zinco in quantità sufficiente a elettrodepositare zinco e, per le leghe di zinco, ioni metallici in una quantità efficace scelti dal gruppo formato da nichelio, cobalto e ferro e loro miscele per produrre corrispondenti leghe di zinco, e una quantità efficace come additivo di un polimero solubile nel bagno avente la formula:



in cui Y è scelto dal gruppo costituito da S e O; n è almeno 1; R₁, R₂, R₃ e R₄ possono essere uguali o diversi e sono scelti nell'ambito del gruppo costituito da metile, etile, isopropile, 2-idrossietile e -CH₂CH₂(OCCH₂CH₂)_xOH, potendo essere X compreso tra 0 e 6; e R₅ è scelto dal gruppo formato da (CH₂)₂-O-(CH₂)₂; (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂ e CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂-CHOH-CH₂.

2. Il bagno secondo la rivendicazione 1, in cui lo zinco è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 5 e 25 g/l.

EUGENIO ROBBA
CON PROPRIO E PER GLI ALTRI

3. Il bagno secondo la rivendicazione 2, in cui l'alcalinità è data da idrossido di sodio in una quantità compresa approssimativamente tra 75 e 200 g/l.

4. Il bagno secondo la rivendicazione 3, in cui detto additivo è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 0,5 e 3 g/l.

5. Il bagno secondo la rivendicazione 4, in cui detto additivo è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 1 e 1,5 g/l.

6. Il bagno secondo la rivendicazione 1, in cui l'additivo è definito da R_1, R_2, R_3 e $R_4 = \text{metile}$, $Y = 0$, $R_5 = (\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$, e n è almeno 1.

7. Il bagno secondo la rivendicazione 6, in cui n è una media di circa 6.

8. Il bagno secondo la rivendicazione 7, contenente inoltre una quantità efficace di vanillina.

9. Il bagno secondo la rivendicazione 1, in cui gli ioni metallici sono cobalto e ferro e la lega prodotta è una lega di zinco, ferro e cobalto.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

10. Il bagno secondo la rivendicazione 9, in cui lo zinco è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 5 e 25 g/l, il ferro è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 30 e 120 mg/l e il cobalto è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 30 e 120 mg/l.

11. Il bagno secondo la rivendicazione 10, in cui

l'alcalinità è data da idrossido di sodio in una quantità approssimativamente compresa tra 75 e 200 g/l.

12. Il bagno secondo la rivendicazione 9, in cui l'additivo è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 0,5 e 3 g/l.

13. Il bagno secondo la rivendicazione 11, in cui l'additivo è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 1 e 1,5 g/l.

14. Il bagno secondo la rivendicazione 9, in cui l'additivo è definito da R_1, R_2, R_3 e $R_4 = \text{metile}$, $Y = 0$, $R_5 = (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$, e n è almeno 1.

15. Il bagno secondo la rivendicazione 14, in cui n è una media di circa 6.

16. Il bagno secondo la rivendicazione 12, in cui l'additivo è definito da R_1, R_2, R_3 e $R_4 = \text{metile}$, $Y = 0$, $R_5 = (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$, e n è almeno 1.

17. Il bagno secondo la rivendicazione 16, in cui n è una media di circa 6.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

18. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 1 e l'elettrodepositare zinco o una lega di zinco sul substrato nello spessore desiderato.

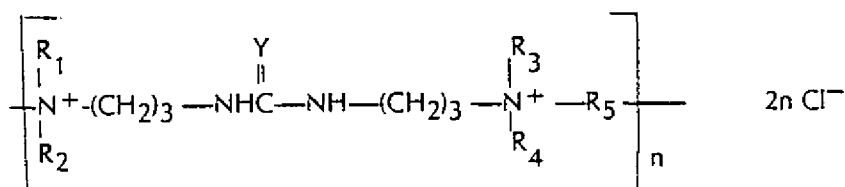
19. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore comprendente il contattare

il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 6 e l'elettrodepositare zinco o una lega di zinco sul substrato nello spessore desiderato.

20. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 9 e l'elettrodepositare zinco o una lega di zinco sul substrato nello spessore desiderato.

21. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 14 e l'elettrodepositare zinco o una lega di zinco sul substrato nello spessore desiderato.

22. Un concentrato additivo per bagni elettrolitici alcalini di zinco e leghe di zinco comprendente acqua e da circa 50 g/l a circa 300 g/l di un polimero solubile nel bagno avente la formula:



EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

in cui Y è scelto dal gruppo costituito da S e O; n è almeno 1; R₁, R₂, R₃ e R₄ possono essere uguali o diversi e sono scelti nell'ambito del gruppo costituito da metile, etile,

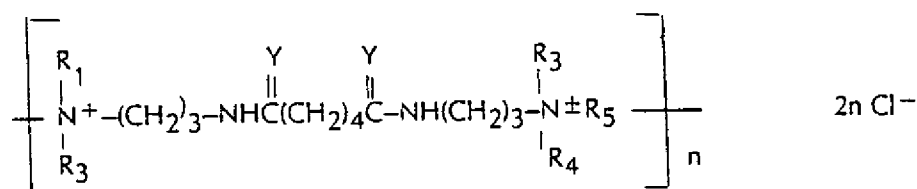
isopropile, 2-idrossietile e $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, potendo essere X compreso tra 0 e 6; e R_5 è scelto dal gruppo formato da $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$; $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$ e $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$.

23. Il concentrato additivo secondo la rivendicazione 22, in cui il polimero è definito da R_1 , R_2 , R_3 e R_4 = metile, $\text{Y} = \text{O}$, $\text{R}_5 = (\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$, e n è almeno 1.

24. Il concentrato additivo secondo la rivendicazione 23, in cui n è una media di circa 6.

25. Un bagno alcalino acquoso adatto per elettrodepositare zinco e leghe di zinco comprendente una fonte di ioni zinco in quantità sufficiente a elettrodepositare zinco e, per le leghe di zinco, ioni metallici scelti dal gruppo formato da nichelio, cobalto e ferro presenti in quantità tale da elettrodepositare una lega di zinco e nichelio; zinco e cobalto; zinco, nichelio e cobalto; zinco e ferro; zinco, ferro e nichelio; zinco, ferro e cobalto; o una quantità efficace come additivo di un polimero solubile nel bagno avente la formula:

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)



in cui Y è scelto dal gruppo costituito da S e O; n è almeno

1; R₁, R₂, R₃ e R₄ possono essere uguali o diversi e sono scelti nell'ambito del gruppo costituito da metile, etile, isopropile, 2-idrossietile e -CH₂CH₂(OCCH₂CH₂)_xOH, potendo essere X compreso tra 0 e 6; e R₅ è scelto dal gruppo formato da (CH₂)₂-O-(CH₂)₂; (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂ e CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂-CHOH-CH₂.

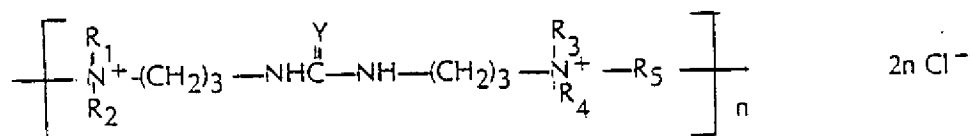
26. Il bagno secondo la rivendicazione 25, in cui il polimero è definito da R₁, R₂, R₃ e R₄ = metile, Y = O, R₅ = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂, e n è una media di circa 100.

27. Un bagno alcalino acquoso per elettrodepositare zinco e leghe di zinco in un procedimento di barilatura in bagno galvanico, essendo detti depositi adatti per una cromatazione nera, comprendente:

una fonte di ioni zinco in quantità sufficiente a elettrodepositare zinco e, per le leghe di zinco, ioni metallici in una quantità efficace scelti dal gruppo formato da nichelio, cobalto e ferro e loro miscele per produrre le corrispondenti leghe di zinco;

una quantità efficace come additivo di un polimero solubile nel bagno avente la formula:

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)



in cui Y è scelto dal gruppo costituito da S e O; n è almeno 1; R₁, R₂, R₃ e R₄ possono essere uguali o diversi e sono scelti nell'ambito del gruppo costituito da metile, etile, isopropile, 2-idrossietile e -CH₂CH₂(OCCH₂CH₂)_xOH, potendo essere X compreso tra 0 e 6; e R₅ è scelto dal gruppo formato da (CH₂)₂-O-(CH₂)₂; (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂ e CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂-CHOH-CH₂;

un idrossido alcalino in quantità maggiore di circa 75 g/l; e

un agente chelante in quantità maggiore di circa 50 g/l.

28. Il bagno secondo la rivendicazione 27, in cui l'agente chelante è in quantità approssimativamente compresa tra 60 e 150 g/l.

29. Il bagno secondo la rivendicazione 28, in cui l'alcalinità è data da idrossido di sodio in quantità compresa approssimativamente tra 90 e 200 g/l.

30. Il bagno secondo la rivendicazione 29, in cui l'agente chelante è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 60 e 100 g/l e lo zinco è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 5 e 25 g/l.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

31. Il bagno secondo la rivendicazione 30, in cui l'additivo è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 0,5 e 3 g/l.

32. Il bagno secondo la rivendicazione 31, in cui l'additivo è definito da R₁, R₂, R₃ e R₄ = metile, Y = O, R₅ =

$(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$.

33. Il bagno secondo la rivendicazione 32, in cui n è una media di circa 6.

34. Il bagno secondo la rivendicazione 33, contenente inoltre una quantità efficace di vanillina.

35. Il bagno secondo la rivendicazione 34, in cui gli ioni metallici sono cobalto e ferro e la lega prodotta è una lega di zinco, ferro e cobalto.

36. Il bagno secondo la rivendicazione 35, in cui il ferro è in quantità approssimativamente compresa tra 30 e 120 mg/l e il cobalto in quantità approssimativamente compresa tra 30 e 120 mg/l.

37. Il bagno secondo la rivendicazione 36, in cui l'agente chelante è gluconato di sodio.

38. Il bagno secondo la rivendicazione 27, in cui l'agente chelante è un ossiacido o un suo sale.

39. Il bagno secondo la rivendicazione 38, in cui l'agente chelante è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 60 e 150 g/l.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

40. Il bagno secondo la rivendicazione 39, in cui l'agente chelante è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 60 e 100 g/l.

41. Il bagno secondo la rivendicazione 40, in cui l'idrossido alcalino è presente in una quantità approssimativamente compresa tra 90-200 g/l e lo zinco è presente in una

quantità approssimativamente compresa tra 5 e 25 g/l.

42. Il bagno secondo la rivendicazione 41, in cui l'additivo è definito da R_1 , R_2 , R_3 e R_4 = metile, $Y = 0$, $R_5 = (CH_2)_2-O-(CH_2)_2$, e n è una media di circa 6.

43. Il bagno secondo la rivendicazione 42, in cui l'agente chelante è gluconato di sodio.

44. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore in un procedimento di barilatura in bagno galvanico essendo i depositi idonei per una cromatazione nera, comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 27 e l'elettrodepositare zinco o lega di zinco sul substrato in uno spessore desiderato.

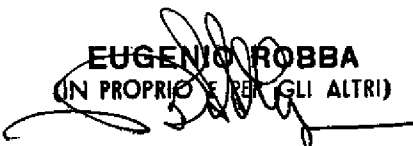
45. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore in un procedimento di barilatura in bagno galvanico essendo i depositi idonei per una cromatazione nera, comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 31 e l'elettrodepositare zinco o lega di zinco sul substrato in uno spessore desiderato.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

46. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore in un procedimento di barilatura in bagno galvanico essendo i depositi idonei per una cromatazione nera, comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 37 e l'e-

lettrodepositare zinco o lega di zinco sul substrato in uno spessore desiderato.

47. Un procedimento per elettrodepositare zinco e leghe di zinco su un substrato conduttore in un procedimento di barilatura in bagno galvanico essendo i depositi idonei per una cromatazione nera, comprendente il contattare il substrato con il bagno acquoso come definito nella rivendicazione 41 e l'elettrodepositare zinco o lega di zinco sul substrato in uno spessore desiderato.


EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

