

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108 601

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.01.78 (P. 204160)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Int. Cl.².

C09K 13/00

C25D 3/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Czesław Kajdas, Aldona Kwiatek, Stanisław Szczepaniak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Świętokrzyska,
Kielce (Polska)

Sposób galwanicznego wytwarzania błyszczących powłok cynkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób galwanicznego wytwarzania błyszczących powłok cynkowych w elektrolitach aminochlorkowych zawierających dodatek wybłyszczający stanowiący mieszaninę ketonów i hydroksyketonów aromatycznych oraz eterów mieszanych.

W szczególności wynalazek dotyczy kompozycji wybłyszczających stosowanych w słabokwaśnych elektrolitach aminochlorkowych do galwanicznego cynkowania.

W celu ochrony naturalnego środowiska znaczne wysiłki skierowane są na zmniejszenie lub wyeliminowanie odprowadzania ścieków galwanicznych zawierających cyjanki, fosforany i szereg innych substancji zanieczyszczających i wręcz zatruwających naturalne środowisko. Z tego powodu poszukuje się nowych sposobów cynkowania z połyskiem, zamiast klasycznych metod galwanicznego cynkowania w elektrolitach cyjankowych. Zamiast elektrolitów cyjankowych najczęściej stosowane są roztwory alkaliczne zawierające kompleksowe związki cynku i pirofosforany. Elektrolity pirofosforanowe dają jednak mało trwałe pokrycia, a osadzona powłoka cynkowa jest chropowata i nie posiada dostatecznego połysku. Poza tym elektrolity pirofosforanowe mają szereg innych mankamentów. Znane są także bezcyjankowe elektrolity do cynkowania zawierające cynkany. Jednakże i te elektrolity nie są pozbawione istotnych wad. W tym przypadku ograniczony jest zakres gęstości prądu podczas cynkowania, co utrudnia a nawet uniemożliwia cynkowanie przedmiotów o skomplikowanych kształtach. Dodatek cyjanku do takich elektrolitów umożliwia rozszerzenie zakresu gęstości prądu stosowanego w procesie cynkowania, w którym uzyskuje się powłoki błyszczące, ale wtedy kąpiel już nie jest bezcyjankowa.

Znane są też bezcyjankowe elektrolity silnie kwaśne, ale przy stosowaniu ich nie otrzymuje się błyszczących powłok ozdobnych. Ponadto przy stosowaniu małej gęstości prądu ma miejsce bardzo złe powlekanie powierzchni. Elektrolity te również nie nadają się do galwanicznego cynkowania przedmiotów o skomplikowanych kształtach.

Stosowane są też słabo-alkaliczne lub słabo-kwaśne bezcyjankowe elektrolity do cynkowania zawierające znaczne ilości środków buforujących i kompleksujących w celu stabilizacji pH jak i kompleksowania jonów cynkowych. Takie elektrolity składają się zwykle z wodnego roztworu zawierającego rozpuszczalną sól cynku np.

chlerek cynku, siarczan cynku oraz sól amonową np. halogenek amonu lub siarczan amonu. Elektrolity te mogą ponadto zawierać organiczny środek kompleksujący lub jego sole względnie podobne substancje zapobiegające wytrącaniu się cynku z kąpeli w postaci nierozpuszczalnego wodorotlenku przy wyższych wartościach pH.

Słabo-kwaśne, obojętne, słabo-zasadowe elektrolity do cynkowania wytwarzają połyskowe powłoki cynkowe, jednak konieczność włączenia do ich składu organicznych czynników kompleksujących takich jak kwasy karboksylowe i ich sole lub inne związki kompleksujące bardzo utrudnia usuwanie jonów cynku ze ścieków galwanizerskich. Wyeliminowanie organicznych związków kompleksujących metale z kąpeli do cynkowania połyskowego pozwala na prowadzenie procesu cynkowania w roztworze słabo-kwaśnym, ale utrudnione jest wtedy otrzymywanie odpowiednich powłok cynkowych w szerokim zakresie gęstości prądu. Poza tym uzyskane powłoki z kąpeli bez dodatku związków kompleksujących są zwykle silnie prążkowane lub pokryte dendrytami w zakresie średnich i dużych gęstości prądu.

W celu poprawy równomiernego krycia i połysku powłok cynkowych dodawane są substancje blaskotwórcze typu aromatycznych związków karbonylowych. Stosowane dotychczas substancje blaskotwórcze – aromatyczne związki karbonylowe, zwykle dają zadawalające powłoki cynkowe ze świeżo przygotowanych elektrolitów cynkowych, to jednak powłoki wykazują tendencję do matowienia przy niskich zakresach gęstości prądu. Dodawane dotychczas typowe karbonylowe związki aromatyczne podczas długotrwałej elektrolizy tworzą szkodliwe oleiste produkty – ujemnie wpływające na proces cynkowania z połyskiem.

Znane są też elektrolity do galwanicznego cynkowania z połyskiem-słabokwaśne, obojętne lub słaboalkaliczne, które poza związkami dostarczającymi jonów cynku muszą zawierać co najmniej jeden związek z grupy związków heteroaromatycznych niekarbonylowych, np. związki heterocykliczne z atomem azotu w pierścieniu. Są to związki, których synteza jest bardzo kosztowna i najczęściej są one importowane, podobnie zresztą jak i związki aromatyczne karbonylowe.

Celem wynalazku jest usunięcie wad elektrolitów galwanicznego cynkowania z połyskiem.

Sposób według wynalazku umożliwia galwaniczne wytwarzanie powłok cynkowych w aminochlorkowych elektrolitach dzięki zastosowaniu dodatków wybłyszczających stanowiących produkt rozkładu wodoronadtlenku kumenu w środowisku alkoholi alifatycznych. Dodatki takie łatwo można syntezować w oparciu o tanie, zawsze dostępne surowce krajowe.

Stosowane według wynalazku elektrolity cynkowe zawierają dodatki, wybłyszczające w postaci mieszaniny związków typu ketonów aromatycznych, o wzorze 1 hydroksyketonów aromatycznych o wzorze 2 i eterów mieszanych o wzorze 3. W dalszej części opisu mieszanina tych związków oznaczana będzie symbolem Ar-A. Mieszanina ta stanowi produkt rozkładu wodoronadtlenku kumenu w środowisku nasyconych alifatycznych alkoholi I-rzędowych ($C_5 - C_{18}$).

Dodatki Ar-A pozwalają otrzymywać galwaniczne błyszczące powłoki cynkowe w szerokim zakresie gęstości prądu w szczególności z elektrolitów słabo-kwaśnych aminochlorkowych, przy jednoczesnym ograniczeniu do minimum operacji związanych z preparowaniem kąpeli galwanicznej. Kąpiel galwaniczna cynkowa z tymi dodatkami może zawierać lub nie zawierać środek kompleksujący.

Stosowanie jako dodatków wybłyszczających związków Ar-A podczas długotrwałej elektrolizy zapobiega tworzeniu się w elektrolicie oleistych produktów. Ponadto powłoka cynkowa wytworzona w obecności dodatku Ar-A jest błyszcząca – lustrzana w całym zakresie gęstości prądu. Preparowanie kąpeli do galwanicznego cynkowania z połyskiem jest bardzo proste i ogranicza się wyłącznie do sporządzenia roztworu podstawowego z dodaniem niejonowego związku powierzchniowo czynnego i dodaniu związków Ar-A w ilości 0,05-5,0 g/dm³ kąpeli, korzystnie 0,1 – 1,0 g/dm³ kąpeli.

W elektrolicie o składzie:

Przykład I.

ZnO	40g/dm ³
NH ₄ Cl	200g/dm ³
Niejonowy związek powierzchniowo-czynny	5g/dm ³
Ar-A	0,05 – 5,0/dm ³
pH = 4,5 – 5,5	
Temperatura elektrolitu	285 – 305°K
Katodowa gęstość prądu	1–5 A/dm ²

w komórce Hulla uzyskuje się na płytce stalowej powłokę cynkową o dużym połysku w całym zakresie gęstości prądu, przy przepływie prądu o natężeniu 1 A.

W elektrolicie o składzie:

Przykład II.

ZnCl_2 60g/dm^3

NH_4Cl 180g/dm^3

Niejonowy związek

powierzchniowo-czynny 2g/dm^3

$\text{Ar} - \text{A}$ $0,05 - 5,0\text{g/dm}^3$

$\text{pH} = 4,5 - 5,5$

Temperatura elektrolitu $285 - 305^\circ\text{K}$

Katodowa gęstość prądu $1 - 5\text{ A/dm}^2$

w komórce Hulla uzyskuje się na płytce stalowej powłokę cynkową o dużym połysku w całym zakresie gęstości prądu, przy przepływie prądu o natężeniu 1 A.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób galwanicznego wytwarzania błyszczących powłok cynkowych w elektrolitach aminochlorkowych, z n a m i e n n y t y m, że jako dodatek wybłyszczający stosuje się mieszaninę ketonów aromatycznych o wzorze 1, hydroksyketonów aromatycznych o wzorze 2, eterów mieszanych o wzorze 3.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się $0,05 - 5,0\text{ g/dm}^3$ dodatku wybłyszczającego, korzystnie $0,1 - 1,0\text{ g/dm}^3$ kąpieli.

