

225844

P.- 14.082.-

H. 4239 O.5053  
Case G. 155-A

225844

16 ABR. 1956



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

ler. C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

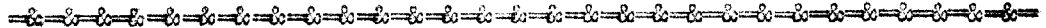
e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL AMERICAN TRANSPORTATION CORPORATION,  
entidad norteamericana establecida en 135 South LaSalle  
Street, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

“MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-  
CIPAL” núm. 217.141, expedida el 30 de Abril de 1955,  
por: “UN PROCEDIMIENTO PARA EL CHAPEADO QUIMICO DE UN  
MATERIAL CATALITICO CON NIQUEL”.-



La presente solicitud de Certificado de  
Adición se refiere a perfeccionamientos en el procedimien-  
to de niquelado químico descrito en la Patente principal y,



225844

más especialmente, en el baño descrito en esta Patente.

En la Patente principal se describe un baño para el niquelado químico de materia catalítica, consistiendo este baño, esencialmente, en una solución acuosa de una sal de níquel, de un hipofosfito, de un agente formador de complejos y de un agente exaltante separado y diferente, teniendo por función el agente formador de complejos formar complejos con la casi totalidad de los iones de níquel de este baño y teniendo por función el agente exaltante acelerar sensiblemente la proporción de niquelado y estando constituido por un ácido dicarboxílico alifático saturado simple de cadena corta y/o una sal de este ácido y/o un ácido aminocarboxílico alifático y/o una sal de este ácido. En la Patente principal se describe igualmente un procedimiento de niquelado de una materia catalítica, consistiendo este procedimiento en poner en contacto esta materia con el baño así definido.

Se ha descubierto que se pueden utilizar igualmente los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados simples de cadena corta con 3 a 5 átomos de carbono y sus sales como agentes exaltantes en los baños de niquelado químico del tipo de catión de níquel-anión de hipofosfito definido en lo que antecede. Estos ácidos monocarboxílicos y sus sales exaltan sensiblemente la proporción de niquelado de este baño en el procedimiento de niquelado químico.

El invento se basa, pues, en la comprobación de que los ácidos monocarboxílicos alifáticos satura-



13

225844

dos simples de cadena corta con 3 a 5 átomos de carbono siguientes son particularmente útiles como agentes exaltantes:

Acido propiónico:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

5 Acido butírico:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Acido valérico:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .

Naturalmente, se pueden emplear las sales de estos ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados simples de cadena corta y, en particular, sus sales alcalinas.

10

El invento se refiere por tanto en primer lugar a un baño de niquelado químico de una materia catalítica, siendo este baño del tipo consistente esencialmente en una solución acuosa de una sal de níquel, de un hipofosfito, de un agente formador de complejos y de un agente exaltante separado y diferente, teniendo por función el agente formador de complejos formar complejos con la casi totalidad de los iones de níquel de este baño y teniendo por función el agente exaltante acelerar sensiblemente la proporción de niquelado de este baño, consistiendo el invento en que el agente exaltante está constituido por un ácido monocarboxílico alifático saturado simple de cadena corta de 3 a 5 átomos de carbono y/o una sal de este ácido.

15

20

25

El invento se refiere igualmente a un procedimiento de niquelado químico de una materia catalítica, consistiendo este procedimiento en poner esta materia en contacto con este baño.

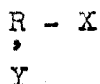
Más especialmente, en los baños del pre-



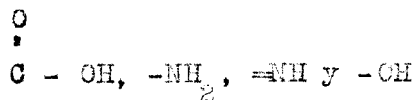
225 44

sente invento el agente formador de complejos con el níquel es un agente quelatinizante del níquel o un compuesto de amonio.

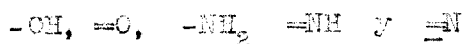
5 El agente formador de quelatos con el níquel se elige del grupo que tiene la fórmula general:



en la cual R representa un radical alifático, X representa un grupo funcional que contiene un átomo de hidrógeno dissociable y elegido de la clase constituida por



10 e Y representa un grupo funcional que contiene un átomo negativo que actúa como centro de coordinación y elegido en el grupo constituido por



fórmula en la cual los grupos funcionales X e Y están en posición alfa o beta uno con relación al otro.

15 Este grupo comprende los ácidos hidrocarbónicos alifáticos saturados y sus sales, los amino-alcoholes, los polialcoholes, los ácidos cetoalifáticos y sus sales, las poliaminas alifáticas, los aminocarbonilos, los aminóxidos, los ácidos dicarboxílicos heteroalifáticos y sus  
20 sales y los ácidos aminocarboxílicos alifáticos de cadena corta y sus sales.

Como ya se dijo en la Patente principal,



15

225 844

el agente formador de quelatos, si es añadido en cantidad suficiente forma quelatos con prácticamente la totalidad de los iones de níquel del baño de niquelado de modo que los cationes de níquel son "ligados" casi por complejo y no son liberados más que en razón de una pequeña fracción, dependiendo de la constante de estabilidad del quelato (constante de disociación), al paso que los iones amonio forman diversos complejos moleculares con los iones de níquel según su proporción molecular con éstos en el baño de niquelado. El complejo diammino (con el índice de coordinación más bajo) se forma cuando la proporción molecular entre los iones amonio y los iones níquel es de 2; el complejo tetraammino (índice de coordinación intermedia) se forma cuando la proporción molecular entre los iones amonio y los iones níquel es de 4 y el complejo hexa-ammino (índice de coordinación más elevado) se forma cuando la proporción molecular entre los iones amonio y los iones níquel es de 6. Así, para formar complejos con al menos 100% de los iones de níquel, la proporción molecular entre los iones amonio y los iones níquel debe ser al menos de 2. Por otra parte, el agente exaltante aumenta la velocidad (o proporción) de niquelado del baño. Se comprende, pues, que el baño de niquelado, en ausencia del agente exaltante, tendría una velocidad de niquelado excesivamente baja en razón de la acción de combinación o acción formadora de complejos sobre los cationes de níquel. Sin embargo, esta combinación de los cationes de níquel del baño de niquelado es el factor fundamental que ase-



225 844

gura la limpidez de la solución y que impide en ésta la formación de un precipitado de fosfito y dando al baño una vida excesivamente larga a pesar de la acumulación que se produce en él de los iones de fosfito hasta una concentración molecular como se indica en la Patente principal.

De una manera general, como se ha indicado también en la Patente principal, la concentración absoluta de los aniones de hipofosfito en el baño es del orden de 0,15 a 1,20 molécula-gramos por litro (mpl) y la proporción preferida entre los cationes de níquel y los aniones de hipofosfito del baño es del orden de 0,25 a 1,60. La concentración absoluta del agente formador de complejos en el baño es con preferencia suficiente para formar complejos en éste con al menos 100% de los cationes de níquel y la concentración absoluta preferida del agente exaltante en el baño es del orden de al menos 0,04 mpl y generalmente del orden de 0,04 a 0,10 mpl. El pH del baño es generalmente del orden de 4,5 a 11, pero de preferencia de 5 a 7, según los constituyentes particulares del baño, como se explicará luego con más detalle. Finalmente, el baño puede ser utilizado en la cámara de niquelado de un sistema continuo a una temperatura ligeramente inferior a su punto de ebullición y superior a 90°, de ordinario a unos 97-99°. La ampliación de la zona de pH es particularmente deseable porque la adherencia de la capa de níquel sobre el metal de base es mejorada a un pH bajo.

Como es habitual en la descripción de es-



16 AB

225 844

ta técnica, los vocablos cationes, aniones e iones emplea-  
dos aquí-salvo excepción indicada- designan la cantidad to  
tal de los elementos correspondientes presentes en el baño,  
es decir, estén disociados o no. En otras palabras, cuando  
5 se utilicen estos vocablos para designar proporciones mole-  
culares y concentraciones en el baño de niquelado, se supo-  
ne que la disociación es del 100%. Se emplea igualmente en  
lo que sigue la expresión "% de exaltación" con la defini-  
ción arbitraria de que se trata del aumento porcentual de  
10 desprendimiento de hidrógeno por relación a una solución dada  
de hipofosfito a consecuencia de la adición a ésta del agen-  
te exaltante.

Para estudiar el aumento del desprendimien-  
to de hidrógeno gaseoso debido a la exaltación provocada por  
15 la utilización de los agentes exaltantes elegidos entre los  
ácidos monocarboxílicos precipitados y sus sales, se realizan  
ensayos sobre soluciones de prueba de 50 c.c. que contienen  
el hipofosfito de sodio a concentración de 0,225 mpl, a las  
cuales se añaden vestigios de sal de níquel, a saber, 0,0024  
20 mpl para iniciar una reacción vigorosa. Se introducen en es-  
tas soluciones probetas decapadas de acero dulce de 20 cm<sup>2</sup>  
de superficie durante 30 minutos cada una. Las diferentes  
soluciones de ensayo contienen exaltantes en forma de sales  
de sodio de los ácidos propiónico, butírico y valérico, a la  
25 concentración de 0,125 mpl del anión y se recoge el hidróge-  
no desprendido cuyo volumen se mide por los procedimientos  
usuales.



225844

Los resultados del ensayo de exaltación son los siguientes:

| Exaltantes<br>(0,125 mpl)<br>(anión) | H <sub>2</sub> desprendido en 30 minutos de 50 c.c. de solución a 0,225 mpl de hipofosfito de sodio a 98° | Exaltación |
|--------------------------------------|---|------------|
| propiónico                           | 190   | 136        |
| butírico                             | 180   | 125        |
| valérico                             | 170   | 113        |

Después de estos ensayos de exaltación, se ve que los tres aniones dan valores de exaltación superiores a 100% (valor indicado como límite inferior de eficacia práctica en la Patente principal).

Desde el punto de vista práctico, los propionatos solubles son, en esta clase de exaltantes, elegidos entre los ácidos monocarboxílicos definidos más arriba y sus sales, los que mejor convienen, porque son baratos, se les puede obtener fácilmente en el mercado en cantidad industrial y aseguran el grado de exaltación deseado en grado satisfactorio.

Con el fin de demostrar los efectos exaltantes de cierto número de ácidos monocarboxílicos, alifáticos, saturados, de cadena corta simple, se ha realizado una serie de ensayos de niquelado con cierto número de baños de niquelado del tipo de cationes de níquel-aniones de hipofosfito, que contienen diversos agentes formadores de quelatos del tipo precedentemente descrito; en cada uno de estos ensayos, se emplea un volumen de 50 c.c. del baño a una temperatura de

225 844



unos 100°, se utilizan probetas de acero debidamente limpias, cada una con una superficie total de 20 cm<sup>2</sup>, y se efectúa cada ensayo sobre un intervalo de tiempo de 10 minutos.

5 El Cuadro I reúne los resultados de estos ensayos. Cada baño contiene 0,08 mpl de sulfato de níquel y 0,23 mpl de hipofosfito de sodio así como cantidades variables de agente formador de quelatos y de agente exaltante, como se ha indicado.



225844

CUADRO I

| Baño No | Agente formador de complejo moles/litro | Exaltante moles/litro   | pH inicial | pH final | Ganancia de peso (g) | Velocidad de niqueado rx 104 |
|---------|---|-------------------------|------------|----------|----------------------|------------------------------|
| 1       | ácido hidroxiaacético (0,20)            | -                       | 4,6        | 4,0      | 0,0589               | 2,95                         |
| 2       | id.                                     | Acido propiónico (0,03) | 4,6        | 4,0      | 0,0649               | 3,25                         |
| 3       | id.                                     | Acido propiónico (0,03) | 4,6        | 4,0      | 0,0752               | 3,76                         |
| 4       | ácido mélico (0,16)                     | -                       | 4,62       | 4,1      | 0,0591               | 2,95                         |
| 5       | id.                                     | Acido propiónico (0,03) | 4,63       | 4,4      | 0,0617               | 3,08                         |
| 6       | id.                                     | Acido propiónico (0,06) | 4,60       | 4,5      | 0,0664               | 3,32                         |
| 7       | ácido láctico (0,20)                    | -                       | 4,63       | 4,0      | 0,0684               | 3,42                         |
| 8       | id.                                     | Acido propiónico (0,03) | 4,60       | 3,9      | 0,0783               | 3,91                         |
| 9       | id.                                     | Acido propiónico (0,06) | 4,60       | 4,0      | 0,0843               | 4,21                         |
| 10      | Acido aminoaacético (0,16)              | -                       | 6,20       | 5,5      | 0,0812               | 4,06                         |
| 11      | id.                                     | Acido propiónico (0,03) | 6,22       | 5,5      | 0,0972               | 4,86                         |



CUADRO I (Continuación)

| Baño N° | Agente formador de complejo moles/litro | Exaltante moles/litro   | pH inicial | pH final | Ganancia de peso (g) | Velocidad de ledo RX 104 |
|---------|---|-------------------------|------------|----------|----------------------|--------------------------|
| 12      | id.                                     | Acido propiónico (0,06) | 6,20       | 5,4      | 0,1040               | 5,20                     |
| 13      | Propileno-diamina (0,16)                | -                       | 4,64       | 3,4      | 0,0175               | 0,88                     |
| 14      | id.                                     | Acido propiónico (0,03) | 4,65       | 4,1      | 0,0300               | 1,50                     |
| 15      | id.                                     | Acido propiónico (0,06) | 4,64       | 4,2      | 0,0370               | 1,85                     |
| 16      | Acido láctico (0,20)                    | Acido butírico (0,03)   | 4,64       | 4,0      | 0,0740               | 3,70                     |
| 17      | id.                                     | Acido butírico (0,06)   | 4,62       | 4,0      | 0,0803               | 4,01                     |
| 18      | id.                                     | Acido valérico (0,03)   | 4,64       | 4,0      | 0,0749               | 3,75                     |
| 19      | id.                                     | Acido valérico (0,06)   | 4,60       | 4,0      | 0,0856               | 4,28                     |
| 20      | Acido aminocético (0,16)                | Acido butírico (0,03)   | 6,24       | 5,4      | 0,0921               | 4,61                     |
| 21      | id.                                     | Acido butírico (0,06)   | 6,22       | 5,5      | 0,0996               | 4,98                     |
| 22      | id.                                     | Acido valérico (0,03)   | 6,20       | 5,4      | 0,0902               | 4,51                     |
| 23      | id.                                     | Acido valérico (0,06)   | 6,20       | 5,4      | 0,0896               | 4,48                     |



225 344

En cada una de estas series de ensayos de niquelado, en las cuales se utilizan como exaltantes los diversos ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de cadena corta simple, las capas de niquelado obtenidas son lisas y brillantes y de características excelentes.

Se pueden resumir estos resultados así como los enumerados en la Patente principal para los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de cadena corta simple de 3 a 6 átomos de carbono y sus sales y los ácidos aminocarboxílicos alifáticos de cadena corta y sus sales, deduciendo la relación funcional entre la velocidad o proporción de niquelado y la concentración del ácido orgánico utilizado en el baño de niquelado como agentes exaltantes, relación que puede expresarse por la ecuación lineal

$$(1) \log R = m c_a + R_0$$

en la cual  $R$  = velocidad o proporción de niquelado

$c_a$  = concentración del ácido orgánico

$m$  = pendiente

$R_0$  = constante de intercepción o proporción de niquelado no exaltado.

La diferenciación de (1) da la ecuación

$$(2) \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dc_a} = m$$

El valor de  $m$  es función definida característica del ácido orgánico utilizado como exaltante y su valor numérico indica el grado de exaltación del valor de niquelado normal no exaltado del baño de niquelado particular por el áci-



15  
**225 844**

do orgánico particular considerado.

Los siguientes son baños de níquelado particulares según el invento y que contienen compuestos de amonio como agente formador de complejos:

|                            | <u>Baño n°24</u> | <u>Baño N°25</u> | <u>Baño N°26</u> |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Hipofosfito de sodio (mpl) | 0,225            | 0,225            | 0,225            |
| Hidróxido de amonio (mpl)  | 0,135            | -                | -                |
| Cloruro de amonio (mpl)    | -                | 0,135            | -                |
| Sulfato de amonio (mpl)    | -                | -                | 0,068            |
| Ion propiónico (mpl)       | 0,10             | 0,10             | 0,10             |
| pH                         | 5,0              | 5,0              | 5,0              |

|                            | <u>Baño N°27</u> | <u>Baño N°28</u> | <u>Baño n°29</u> |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Sulfato de níquel (mpl)    | 0,0675           | 0,0675           | 0,0675           |
| Hipofosfito de sodio (mpl) | 0,225            | 0,225            | 0,225            |
| Sulfato de amonio (mpl)    | 0,068            | 0,068            | 0,068            |
| Ion propiónico (mpl)       | 0,1              | -                | -                |
| Ion butírico (mpl)         | -                | 0,1              | -                |
| Ion valérico (mpl)         | -                | -                | 0,1              |
| pH                         | 5,0              | 5,0              | 5,0              |

En los baños de níquelado N° 24 a 29 inclusive, se pueden introducir los iones orgánicos (los exaltantes) añadiendo uno cualquiera de los ácidos orgáni-



225044

cos correspondientes, o sus sales, tales como las sales de los metales alcalinos. Además, en estos baños de níquelado el contenido en iones amonio (agente formador de complejos) no es particularmente crítico con la condición de que hay  
5 suficientes iones amonio para formar complejos con por lo menos 100% aproximadamente de los cationes de níquel presentes en la níquel-diammina; así, un mínimo de 0,135 mpl de hidróxido de amonio o de cloruro de amonio y un mínimo de 0,675 mpl de sulfato de amonio son necesarios para formar  
10 complejos con 0,0675 mpl de cationes de níquel en níquel-diammina. Así, en los baños de níquelado No. 24 a 29 inclusive, se han indicado las cantidades mínimas de compuestos de amonio, entendiéndose que sus cantidades máximas son 3 veces estas cantidades mínimas, cuyas cantidades máximas de  
15 compuestos de amonio forman complejos con los cationes de níquel a níquel-hexammina. Desde el punto de vista de la comodidad, estos baños de níquelado pueden contener inicialmente un 110% aproximadamente de la cantidad estequiométrica de iones de amonio para asegurar que la totalidad de los  
20 cationes de níquel presentes formen complejos, porque hay una cierta parte de iones de amonio con el tiempo por la evaporación del amoníaco por ebullición. Consecuentemente, en la regeneración de estos baños de níquelado es igualmente necesario proporcionar los iones de amonio necesarios y  
25 se recomienda utilizar para esta regeneración hidróxido de amonio, porque esto no sólo asegura la cantidad necesaria de iones de amonio para formar complejos con los cationes



225044

de níquel, sino al mismo tiempo esto aporta por lo menos una parte de los iones hidroxilo necesarios para el control del pH como se ha explicado antes. Así, se ha podido encontrar cómodo en la regeneración de estos baños de níquelado el empleo de una combinación de hidróxido de amonio y de hidróxido de sodio para asegurar las adiciones necesarias de iones amonio y de iones hidroxilo.

---

N O T A

---

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de ler. Certificado de Adición a la Patente de Invención núm. 217.141, son los siguientes:

12. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, estando constituido el baño de níquelado químico por una solución acuosa de iones de níquel, de iones de hipofosfito, de un agente formador de complejos y de un agente exaltante, separados y diferentes, caracterizadas porque el agente exaltante, es un ácido monocarboxílico alifático saturado de cadena corta sim



225044

ple con 3 a 5 átomos de carbono y/o una de sus sales.

2<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque el agente formador de complejos es un compuesto de amonio tal como hidróxido de amonio.

5 3<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque el agente formador de complejos es un agente quelatinizador en cantidad tal que prácticamente sean quelatinizados todos los iones de níquel de la solución.

10 4<sup>a</sup>. - Mejoras según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizadas porque contiene ácido láctico y/o una de sus sales y ácido propiónico y/o una de sus sales.

15 5<sup>a</sup>. - Mejoras según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizadas porque contiene ácido propiónico y/o una de sus sales y ácido aminoacético y/o una de sus sales.

20 6<sup>a</sup>. - Mejoras según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizadas porque contiene ácido butírico y/o una de sus sales y ácido aminoacético y/o una de sus sales.

7<sup>a</sup>. - Mejoras según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizadas porque contiene ácido valérico y/o una de sus sales y ácido aminoacético y/o una de sus sales.

25 8<sup>a</sup>. - Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la concentración absoluta de los iones de hipofosfito es de 0,15 a



225844

1,20 mpl, la proporción entre los iones de níquel y los iones de hipofosfito es de 0,24 a 1,60 m.p.l. y el pH inicial del baño es de aproximadamente 4 a 11.

5 9<sup>a</sup>. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal caracterizadas porque la materia catalítica se pone en contacto con un baño tal como se ha definido en cualquiera de los puntos 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>.

10 10. - Mejoras según se reivindica en el punto 9<sup>a</sup>, caracterizadas porque la temperatura de este baño es superior a 90<sup>o</sup> y su pH es de 4,5 a 9,5 y con preferencia de 4,5 a 7.

11. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, núm. 217.141.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 ABR. 1956

P.A.

Alberto de Elzabur

Por finca