



320951

P. 30.717.-

Case 538

- 7 ENE 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 20 de Diciembre de 1965, con el nº 320.951

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de M. & T. CHEMICALS INC., entidad norteamericana,
establecida en Rahway, New Jersey, Estados Unidos de América,
por:

"PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE NIQUEL"

=====

La presente invención se refiere a niquelado electrolítico, y más en particular a la electrodeposición de níquel brillante.

5 Los depósitos electrolíticos de níquel, tal como se obtienen con baños del tipo Watts, de alto contenido de cloruro, fluoborato, etc., no son brillantes cuando se depositan en espesores sustancialmente mayores que los de revestimientos "iniciales" o "instantáneos" muy delgados. El lustre de tales depósitos no aumenta al aumentar el espesor, sino que disminuye
10 su brillo, hasta que se obtienen depósitos mate sin lustre. Pa-

**POOR
QUALITY**

320951

37E



ra obtener depósitos brillantes gruesos a partir de tales baños, es necesario añadir ciertos aditivos, corrientemente de naturaleza orgánica, que ayudan a producir depósitos muy lustrosos, con buena velocidad de abrillamentamiento. Una característica común de tales baños de niquelado, llamados de "niquel brillante", es que el lustre de los depósitos tiende a aumentar al aumentar el espesor. Una ventaja particular de estos baños de "niquel brillante" es que se pueden obtener depósitos brillantes sobre metales de base que no se han pulido, o que no tienen gran lustre inicial, dentro de especificaciones razonables de espesores de níquel. También se pueden obtener otras ventajas concomitantes, tales como la "nivelación", o capacidad de los depósitos para rellenar poros, arañazos u otros defectos superficiales del metal de base.

Los agentes de adición útiles como abrillantadores en los baños de niquelar se dividen generalmente en dos clases, tomando como base su función predominante. Los abrillantadores primarios son materiales usados en concentración muy baja o relativamente baja, típicamente de 0,002 a 0,2 g/litro, que pueden, o no, producir por sí mismos una acción visible de abrillamentamiento. Aquellos abrillantadores primarios que puedan presentar algunos efectos de abrillamentamiento cuando se usan solos, también producen generalmente efectos secundarios perjudiciales tales como menor eficacia catódica, mal color del depósito, fragilidad y exfoliación del depósito, intervalo muy estrecho de niquelado brillante, o fracaso total para niquelar en áreas de baja densidad de corriente. Los abrillantadores secundarios son materiales que se usan corrientemente en combinación con abrillantadores primarios, pero en concentración apreciablemente mayor que la de los abrillantadores primarios,

320951

57



típicamente de 1 a 30 g/litro. Estos materiales, por sí mismos, pueden producir algunos efectos de abrillantamiento o refinación de grano, pero los depósitos no tienen generalmente brillo especular, y la velocidad de abrillantamiento es generalmente inadecuada.

5

Idealmente, cuando se combinan abrillantadores primarios y secundarios de naturaleza compatible y escogida de forma adecuada, se pueden obtener, en amplio intervalo de densidades de corriente, depósitos dúctiles y nivelados que presentan buena

10 velocidad de abrillantamiento. El grado de velocidad de abrillantamiento y nivelación puede variar, dependiendo de los aditivos cooperativos concretamente elegidos, y de sus concentraciones reales y relativas. Generalmente es conveniente un grado de velocidad de abrillantamiento y nivelación, particularmente

15 cuando se desea el máximo lustre con el mínimo espesor de níquel. Las concentraciones de los abrillantadores secundarios pueden variar generalmente dentro de límites bastante amplios. Las concentraciones de los abrillantadores primarios se han de mantener generalmente dentro de límites bastante estrechos, con el fin de mantener propiedades convenientes, incluyendo buena ductilidad, cubrimiento adecuado en áreas de baja densidad de corriente, etc. Tendrá ventajas evidentes cualquier sistema de níquel brillante que se pueda hacer más tolerante a las fluctuaciones de las concentraciones del abrillantador primario, particularmente dado que la baja concentración

20 de los abrillantadores primarios, y la naturaleza química intrínseca de algunos, hacen difícil el control riguroso por análisis químico. Un abrillantador primario que se pueda usar en amplio intervalo de concentración tiene gran valor en el niquelado brillante.

25

30

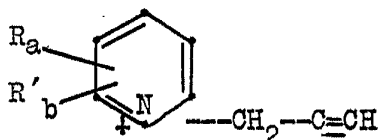
320951

7 ENE



Un objeto de la presente invención es proporcionar un niquelado perfeccionado, usando una nueva clase de abrillantadores primarios superiores. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento eficaz para electrodepositar depósitos brillantes y lisos de níquel. Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de baño para niquelar, con las cuales se obtienen electrodepósitos brillantes de níquel. Otros objetos de la presente invención serán evidentes para las personas versadas en la materia, por inspección de la siguiente descripción.

Según algunos de sus aspectos, el procedimiento de la presente invención comprende electrodepositar níquel a partir de un baño acuoso de niquelado electrolítico, que contiene un abrillantador secundario y, como abrillantador primario, un compuesto que tiene un catión de estructura:



donde R es un grupo alcoholo; R' es un grupo hidroxialcoholo; a es un entero de 0 a 5; b es un entero de 0 a 4; cuando a es 0 o 1, b es de 1 a 4; y a + b es menos de 6.

R puede ser un grupo alcoholo, incluyendo metilo, etilo, propilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-amilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, etc. Preferiblemente, R puede ser un alcoholo inferior, es decir, un grupo alcoholo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono. R' puede ser un grupo hidroxialcoholo, incluyendo hidroximetilo, beta-hidroxi-etilo, gamma-hidroxi-propilo, beta-dihidroxi-propilo, beta-2-dihidroxi-propilo, hidroxibutilos, hidroxiamilos, etc. Preferiblemente, R'



puede ser un monohidroxiálcoholo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono.

Los siguientes son compuestos típicos de esta clase, que pueden ser eficaces como abrillantadores primarios:

5

Tabla 1

- A. Bromuro de 2,6-dimetil-N-propargilpiridinio
- B. Bromuro de 3,5-dimetil-N-propargilpiridinio
- C. Bromuro de 2,4-dimetil-N-propargilpiridinio
- 10 D. Bromuro de 3,4-dimetil-N-propargilpiridinio
- E. Bromuro de 2,5-dimetil-N-propargilpiridinio
- F. Bromuro de 3-etil-4-metil-N-propargilpiridinio
- G. Bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargilpiridinio
- H. Bromuro de 2-beta-hidroxi-etil-N-propargilpiridinio
- 15 I. Bromuro de 2-gamma-hidroxi-propil-N-propargilpiridinio
- J. Bromuro de 3-hidroxi-metil-N-propargilpiridinio
- K. Bromuro de 2-metil-6-gamma-hidroxi-propil-N-propargilpiridinio
- L. Bromuro de 2-etil-4,6-di-beta-hidroxi-etil-N-propargilpiridinio
- M. Bromuro de 2,4,6-trihidroxi-metil-N-propargilpiridinio

20

La nueva clase de abrillantadores primarios de la presente invención, cuando se usa en combinación con: (a) abrillantadores secundarios adecuados, o (b) abrillantadores secundarios y secundarios auxiliares, puede dar depósitos brillantes de níquel, que tienen excelente ductilidad, buen cubrimiento y lustre a baja densidad de corriente, buena velocidad de abrillantamiento, y buenas características de nivelación. Una característica particular de la presente invención es que los nuevos abrillantadores primarios preferidos se pueden usar en amplio intervalo de concentración, consiguiéndose buen cubrimiento a

25

30 baja densidad de corriente, y buena ductilidad de los depósi-

320951



tos.

Otra característica sobresaliente es que estos nuevos
abrillantadores primarios pueden resistir largas electrolisis
sin que en el baño de niquelar se acumulen productos perjudi-
5 ciales de descomposición. Entre las técnicas de niquelado de
la técnica anterior se puede incluir el uso de un cierto nú-
mero de compuestos heterocíclicos de nitrógeno cuaternizados
acetilénicamente, como abrillantadores primarios; sin embargo,
producen depósitos lustrosos inadecuados, o son difíciles de
10 sintetizar con gran pureza y rendimiento; tienen una compati-
bilidad limitada con los aditivos más corrientemente usados. Los
compuestos de la presente invención no tienen estos defectos,
y además presentan bajas velocidades de consumo.

Los abrillantadores primarios de la presente invención
15 se pueden usar en concentraciones de 0,005 a 0,10 g/litro, de-
pendiendo la concentración concretamente escogida de los tipos
y concentraciones concretos de los abrillantadores secundarios
y secundarios auxiliares usados, y también de factores tales co-
mo las concentraciones de sulfato de níquel, cloruro de níquel y
20 ácido bórico; condiciones de funcionamiento, respecto a la tem-
peratura y grado de agitación; grado de lustre, velocidad de
abrillantamiento y nivelación deseada; y acabado del metal de
base. Se prefiere usar de 0,01 a 0,05 g/litro.

Los abrillantadores secundarios (típicamente presentes
25 en cantidad de 1 a 75 g/litro, y preferiblemente de 1 a 20 g/
litro) que son útiles en combinación con los abrillantadores
primarios, son generalmente sulfonatos, sulfonamidas o sulfimi-
das aromáticas, entre los que se pueden incluir compuestos aro-
máticos sustituidos tales como trisulfonato de 1,3,6-naftaleno,
30 sales sódicas o potásicas de la sacarina, sales sódicas o potá-



sicas del o-sulfobenzaldenido, bencenosulfonamida, monosulfonato de benceno, etc. Para su uso en baños de níquelar del tipo de alto contenido de cloruro, un abrillantador secundario preferido puede ser las sales sódica o potásica del dióxido de dibenzotiofeno sulfonato, preparado por sulfonación de difenilo con ácido sulfúrico fumante (oleum del 20%) durante aproximadamente 2 horas, aislando el producto de reacción, y neutralizando. Se cree que el producto de reacción predominante es el compuesto que contiene 2 grupos de ácido sulfónico, junto con algo de los componentes mono- y disustituído. Los abrillantadores secundarios se caracterizan generalmente por tener al menos un grupo sulfona o ácido sulfónico unido a un carbono nuclear de un anillo aromático homocíclico.

En unión con el abrillantador o abrillantadores secundarios, se pueden usar abrillantadores secundarios auxiliares, tales como 2-propeno-1-sulfonato sódico, 3-cloro-2-buteno-1-sulfonato sódico, isómeros mixtos de 2-buteno-2-hidroxi-1-sulfonato sódico y 2-buteno-1-hidroxi-2-sulfonato sódico, preparados haciendo reaccionar monóxido de butadieno con sulfito sódico, o fenilpropiolamida.

Todos los compuestos de la presente invención darán depósitos brillantes, muy nivelados, particularmente cuando se usan en combinación con abrillantadores secundarios y secundarios auxiliares. Algunos de los compuestos de la presente invención dan resultados óptimos con concentraciones relativamente bajas (es decir, menores que aproximadamente 0,05 g/litro) de agentes humectantes aniónicos (tales como laurilsulfato sódico, sulfato de éter láurico sódico, di-n-hexilsulfosuccinato sódico). Por tanto, estos compuestos se han de usar en ausencia de agentes humectantes, o en presencia de cantidades sustancialmente menores que las

320951



normalmente usadas, y con suave agitación de la solución, o de la pieza que se esté revistiendo. Algunos de los compuestos de la presente invención con muy compatibles con los agentes humectantes aniónicos normalmente usados, y en amplio intervalo de concentraciones de estos últimos. Con estos abrillantadores compatibles, de los que son ejemplos sobresalientes el bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargilpiridinio y el bromuro de 2,4-dimetil-N-propargilpiridinio, el grado de agitación puede variar desde muy suave hasta muy enérgico.

10 Se describen baños y procedimientos usuales para electrodepositar níquel brillante en "Principles of Electroplating and Electroforming", Blum y Hogaboom, págs. 362-381, 3ª ed. revisada, 1949, McGraw-Hill Book Co. Inc., Nueva York; y en "Modern Electroplating", editado por A.G. Gray, The Electrochemical Society, 1953, pásg. 299-355. Las condiciones de control y funcionamiento, incluyendo la concentración de los ingredientes del baño, pH, temperatura, densidad de corriente del cátodo, etc., de estos baños usuales, se pueden aplicar en general a la presente invención. Prácticamente todos los baños para electrodepositar níquel brillante contienen sulfato de níquel; un cloruro, generalmente cloruro de níquel; un agente tampón, generalmente ácido bórico; y un agente humectante. Entre tales baños se incluyen los bien conocidos baños de Watts y de alto contenido de cloruro. Otros baños pueden contener como fuente del níquel una combinación de fluoborato de níquel con sulfato de níquel y cloruro de níquel, o una combinación de fluoborato de níquel con cloruro de níquel, o una combinación de sulfamato de níquel y cloruro de níquel. En las Tablas 2 y 3 se indican los baños típicos del tipo de Watts y baños de alto contenido de cloruro.

Tabla 2Baños tipo Watts

	Sulfato de níquel	200 a 400 g/litro
5	Cloruro de níquel	30 a 75 g/litro
	Ácido bórico	30 a 50 g/litro
	Temperatura	38 a 65°C
	Agitación	mecánica y/o bombeo de aire o solución etc.
	pH	2,5 a 4,5, electrométrico

10

Tabla 3Baños de alto contenido de cloruro

	Cloruro de níquel	150 a 300 g/litro
15	Sulfato de níquel	40 a 150 g/litro
	Ácido bórico	30 a 50 g/litro
	Temperatura	38 a 65°C
	Agitación	mecánica y/o bombeo de aire o solución
	pH	2,5 a 4,5, electrométrico

20 Los mejores resultados de revestimiento se consiguen generalmente en el procedimiento de electrodeposición cuando se usa un método para evitar que la película se desprenda inmediatamente adyacente al cátodo que le desprovista de su contenido de catión. Esto se realiza convenientemente por agitación, tal como por

25 agitación con aire, bombeo de solución, varilla catódica móvil, etc.

Con el fin de dar a las personas versadas en la materia mejor comprensión de la invención, se presentan ejemplos ilustrativos. En cada uno de los ejemplos, se constituyó un baño

30 acuoso ácido que contenía níquel, con los componentes especifi-

320951 -7 FNE



calos. La electrodeposición de níquel se efectuó pasando una corriente eléctrica a través de un circuito eléctrico que comprendía un ánodo de níquel y un cátodo de noja metálica, ambos sumergidos en el baño. Los baños se agitaron usando un cátodo móvil. Se obtuvieron electrodeósitos brillantes en todos los ensayos aquí incluidos como ejemplos.

En los ejemplos 1 a 18, inclusive, se usó como solución de base el siguiente baño normalizado:

10	Sulfato de níquel	300 g/litro
	Cloruro de níquel	60 g/litro
	Acido bórico	45 g/litro

Los abrillantadores primarios se identifican por la anterior Tabla 1. Entre los abrillantadores secundarios que se usan en los siguientes ejemplos se incluyen, tal como se indica en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4

Abrillantadores secundarios

- 20 N. Sulfamida o-benzoica (sal sódica)
- O. Dibencenosulfonamida
- P. N,N'-bis-(fenilsulfonil)-4,4'-difenildisulfonamida
- Q. Dióxido de dibenzotiofeno sulfonado

25 Entre los abrillantadores secundarios auxiliares que se usan en los siguientes ejemplos, como se indica en la siguiente Tabla 5, se incluyen:



Tabla 5

Abrillantadores secundarios auxiliares

R. 3-cloro-2-buteno-1-sulfonato sódico

S. Alilsulfonato sódico

5

Entre los agentes humectantes que se usan en los siguientes ejemplos, como se indica en la siguiente tabla 6, se incluyen:

Tabla 6

10

Agentes humectantes

T. Laurilsulfato sódico

U. Di-n-hexilsulfosuccinato sódico

15

En los siguientes ejemplos, "amp/dm²" significa amperios por decímetro cuadrado.

Tabla 7

Ejemplo n ^o	Aditivo	Cantidad, g/litro	Densidad de corriente, amp/dm ²	Temp., ° C	
20	1	A	0,020	4	60
		N	2,0		
		R	3,0		
		T	0,01		
25	2	B	0,020	4	60
		N	2,0		
		R	3,0		
		T	0,01		
30	3	C	0,020	4	60
		N	2,0		
		R	3,0		

320951

Tabla 7 (continuación)



Ejemplo nº	Aditivo	Cantidad, g/litro	Densidad de corriente, amp/dm ²	Temp., °C	
5	T	0,25			
	4	D	0,025	4	
		N	2,0		
		R	3,0		
		T	0,01		
10	5	E	0,025	4	
		N	2,0		
		R	3,0		
		T	0,10		
		6	F	0,025	4
15		N	2,0		
		R	3,0		
		T	0,01		
		7	G	0,020	4
		N	2,0		
20		R	3,0		
		T	0,25		
		8	H	0,020	4
		N	2,0		
		R	3,0		
25		T	0,01		
		9	I	0,020	4
		N	2,0		
		R	3,0		
		T	0,01		
10	J	0,020	4	60	

320951



Tabla 7 (continuación)

Ejemplo nº	Aditivo	Cantidad, g/litro	Densidad de corrien- te, amp/cm ²	Temp., °C	
5	N	2,0			
	R	3,0			
	T	0,01			
11	K	0,020	4	60	
	N	2,0			
	R	3,0			
10	T	0,01			
	12	L	0,020	4	60
		N	2,0		
15	R	3,0			
	T	0,01			
	13	M	0,020	4	60
N		2,0			
R		3,0			
20	T	0,01			
	14	G	0,04	5	60
		O	3,0		
25	R	3,0			
	U	0,25			
	15	G	0,03	5	60
P		4,0			
S		3,0			
25	U	0,25			
	16	G	0,03	5	60
		Q	4,0		
30	S	3,0			
	U	0,25			

320951



Tabla 7 (continuación)

Ejemplo n ^o	Aditivo	Cantidad, g/litro	Densidad de corriente, amp/cm ²	Temp., °C	
5	17	C	0,04	5	60
		O	3,0		
		R	3,0		
		U	0,25		
10	18	C	0,04	5	60
		P	4,0		
		S	3,0		
		U	0,25		

En los ejemplos 19 a 25, inclusive, se usó como solución de base el siguiente baño normalizado:

15	Cloruro de níquel	250 g/litro
	Sulfato de níquel	45 g/litro
	Acido bórico	45 g/litro

Tabla 8

Ejemplo n ^o	Aditivo	Cantidad, g/litro	Densidad de corriente, amp/cm ²	Temp., °C	
20	19	C	0,02	6	55
		N	2,0		
		R	2,0		
		T	0,25		
25	20	C	0,04	6	60
		N	2,0		
		R	2,0		
		U	0,50		
30	21	C	0,04	6	60
		O	4,0		
		S	3,0		



Tabla 8 (continuación)

Ejemplo	Aditivo	Cantidad, g/litro	Densidad de corriente, amp/cm ²	Temp., °C
5	T	0,25	6	55
	C	0,02		
	O	4,0		
	S	3,0		
	U	0,50		
10	G	0,03	6	55
	N	2,0		
	R	2,0		
	T	0,25		
	G	0,03		
15	N	2,0	6	65
	R	3,0		
	U	0,50		
	G	0,03		
	O	2,0		
20	S	3,0	6	55
	T	0,25		
	G	0,02		
	O	3,0		
	S	3,0		
25	U	0,05	6	65

Los ejemplos anteriores ilustran baños y procedimientos específicos. Queda entendido que se pueden variar las composiciones y condiciones. Aunque se usaron más a menudo, y se prefieren, las sales potásicas y sódicas, se pueden reemplazar total o parcialmente por otras sales tales como sales de níquel, etc.

320951

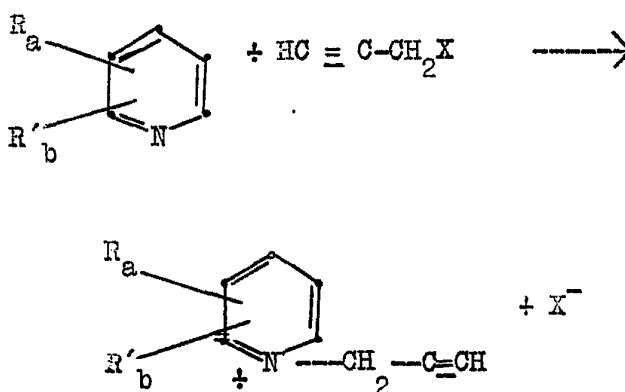
-7-



nesio, etc.

Los electrodepósitos de níquel obtenidos a partir de baños utilizando la nueva combinación abrillantadora, son ventajosos por el hecho de que se obtienen en amplio intervalo de densidades de corriente catódica, electrodepósitos lustrosos de brillo especular, que tienen alto grado de ductilidad. Los electrodepósitos de níquel brillante se depositan preferiblemente sobre un metal de base de cobre o aleación de cobre. Sin embargo, se pueden electrodepositar directamente sobre metales tales como hierro, acero, etc.

Los nuevos abrillantadores primarios de la presente invención se pueden preparar por la siguiente reacción:



donde R es un grupo alcohilo; R' es un grupo hidroxialcohilo; a es un entero de 0 a 5; b es un entero de 0 a 4; cuando a es de 0 a 1, b es de 1 a 4; a + b es menor de 6; y X es un anión inerte soluble en agua, compatible con el baño.

Así, por ejemplo, en la carga de compuesto heterocíclico se pueden incluir típicamente: 2,6-dimetilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 3,4-dimetilpiridina, 2,5-dimetilpiridina, 3-etil-4-metilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina, 2-beta-hidroxiethylpiridina, 2-gamma-hidroxiethylpiridina, 3-hidroxiethylpiridina, 2-metil-6-gamma-hidroxiethylpiridina, 2-etil-, 4,6-



dihidroxietilpiridina, y 2,4,6-trihidroximetilpiridina.

Entre los reaccionantes $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$ típicos que se pueden emplear, se incluyen aquellos en los que X puede ser un anión inerte soluble en agua, compatible con el baño, preferiblemente halógeno. El más preferido, debido a la facilidad de reacción y disponibilidad, puede ser el bromuro de propargilo, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$.

Para las personas versadas en la materia, será evidente que se pueden emplear reaccionantes con sustituyentes inertes.

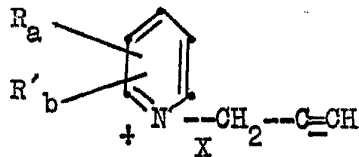
La reacción entre el compuesto heterocíclico y el haluro acetilénico se puede efectuar típicamente bajo condiciones suaves, preferiblemente en presencia de disolventes. La reacción puede tener lugar fácilmente con gran rendimiento, típicamente a temperatura ambiente, teniendo lugar generalmente un ligero calentamiento al comienzo de la reacción. El producto puede ser generalmente un sólido cristalino bien definido, que se puede recuperar del sistema de reacción tal como por filtración seguida por lavado con un disolvente adecuado, tal como acetona. La recristalización es generalmente innecesaria, y el producto se puede secar fácilmente al aire.

La operación de efectuar la reacción puede incluir: disolver 1 mol del compuesto heterocíclico en un exceso de disolvente, suficiente para disolver el compuesto. El disolvente puede estar típicamente presente en cantidad de 3 a 4 veces el peso del compuesto. A esta mezcla se puede añadir al menos 1 mol, y preferiblemente de 1 a 1,5 moles de haluro de acetileno, preferiblemente bromuro de propargilo. Se puede dejar que la mezcla repose a temperatura ambiente durante de 2 horas a varios días, según el producto concreto que se esté preparando.

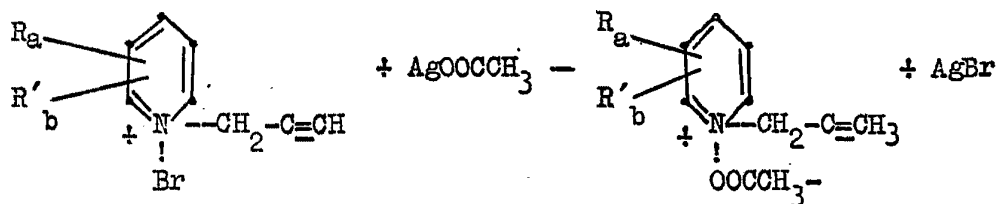
La conversión de los nuevos compuestos

320951

E7



a otros nuevos compuestos, en la práctica de la presente invención, se puede efectuar por reacción del mismo con, por ejemplo, sales solubles de plata de los aniones deseados, tales como acetato, sulfato, perclorato, metosulfato, etc. Típicamente, esta reacción se puede efectuar en medio acuoso, mezclando cantidades equivalentes de los reaccionantes, y separando por filtración el haluro de plata insoluble; por ejemplo:



La preparación de los nuevos compuestos de la presente invención se puede ilustrar más por los siguientes ejemplos específicos ilustrativos, 24 a 28.

Ejemplo 24.- Síntesis de bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargilpiridinio

Se dejaron reposar durante 30 horas, a temperatura ambiente, 10 g de 2,4,6-trimetilpiridina, 20 ml de bromuro de propargilo y 25 ml de dimetilformamida, y luego se añadieron 25 ml de acetona. Después de 5 días se obtuvo un precipitado cristalino que se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó al aire. Peso del producto, 14,1 g (rendimiento del 70%). Punto de fusión, 198 a 199°C (aparato Fisher-Johns).

Ejemplo 25.- Síntesis de bromuro de 3,5-dimetil-N-propargilpiridinio



Se dejaron reposar durante 16 horas, a temperatura ambiente, 10 g de 3,5-dimetilpiridina, 20 ml de bromuro de propargilo y 25 ml de dimetilformamida, y luego se añadieron 25 ml de acetona. El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó al aire. Peso del producto, 16,0 g (rendimiento del 76%). Punto de fusión, 198 a 199°C (Fisher-Johns).

Ejemplo 26.- Síntesis de bromuro de 2-gamma-hidroxi-propil-N-propargilpiridinio

Se dejaron reposar a temperatura ambiente, durante 16,5 horas, 10 g de 2-gamma-hidroxi-propilpiridina, 20 ml de bromuro de propargilo y 25 ml de dimetilformamida, y luego se añadieron 25 ml de acetona. El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó al aire. Peso del producto, 16,7 g (rendimiento del 94%). Punto de fusión, 137 a 138°C (Fisher-Johns).

Ejemplo 27.- Síntesis de bromuro de 2,4-dimetil-N-propargilpiridinio

Se dejaron reposar durante 48 horas, a temperatura ambiente 10 g de 2,4-dimetilpiridina, 20 ml de bromuro de propargilo y 25 ml de dimetilformamida, y luego se añadieron 25 ml de acetona. El precipitado cristalino se separó por filtración y se secó al aire. Peso del producto, 18,0 g (rendimiento del 85%). Punto de fusión, 146 a 147°C (Fisher-Johns).

Ejemplo 28.- Síntesis de bromuro de 3-etil-4-metil-N-propargilpiridinio

Se dejaron reposar durante 48 horas, a temperatura ambiente, 10 g de 3-etil-4-metilpiridina, 20 ml de bromuro de propargilo y 25 ml de dimetilformamida, y luego se añadieron 25 ml de acetona. El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó al aire. Peso del producto, 12,2 g (rendimiento del 61%). Punto de fusión, 145 a 146°C (Fisher-Johns).

320951

ETEN



La presente solicitud de patente es una continuación parcial de la Serie nº 365.195, presentada el 5 de Mayo de 1964.

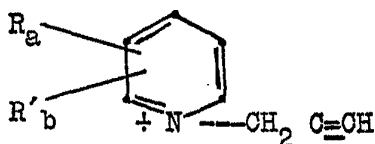
Aunque la presente invención se ha ilustrado con referencia a ejemplos específicos, numerosos cambios y modificaciones de la misma, que caen claramente dentro del ámbito de la invención, serán evidentes para las personas versadas en la materia.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 21 de Diciembre de 1964, bajo el Número 420.132, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1ª.- Procedimiento para depositar electrolíticamente níquel, que comprende electrodepositar níquel a partir de un baño acuoso de níquelado electrolítico, que contiene un abrillantador secundario y, como abrillantador primario, un compuesto que tiene un catión de estructura:



20 donde R es un grupo alcoholilo; R' es un grupo hidroxialcoholilo; a es un entero comprendido entre 0 y 5; b es un entero comprendido entre 0 y 4; cuando a es de 0 a 1, b es de 1 a 4; y a + b es me-



nos de 6.

2º.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho abrillantador primario está presente en cantidad de 0,005 a 0,10 g./litro.

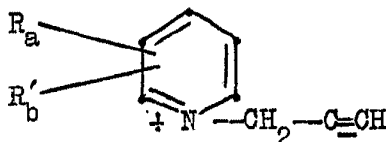
5 3º.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho compuesto es bromuro de 2,6-dimetil-N-propargilpiridinio.

4º.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho compuesto es bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargilpiridinio.

10 5º.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho compuesto es bromuro de 2,4-dimetil-N-propargilpiridinio.

6º.- Procedimiento según el punto 1, en el que dicho compuesto es bromuro de 2,5-dimetil-N-propargilpiridinio.

15 7º.- Mejoras introducidas en la preparación de baños acuosos electrolíticos, caracterizadas porque los mismos contienen sales solubles para la electrodeposición de níquel y porque contienen, como abrillantador primario, un compuesto que tiene un catión de estructura:



20 donde R es un grupo alcohilo; R' es un grupo hidroxialcohilo; a es un entero comprendido entre 0 y 5; b es un entero comprendido entre 0 y 4; cuando a es de 0 a 1, b es de 1 a 4; y a + b es menos de 6.

8º.- Mejoras según el punto 7, caracterizadas porque dicho abrillantador primario está presente en cantidad de 0,005 a 0,10 g/litro.

25 9º.- Mejoras según el punto 7, caracterizadas porque dicho

320951

7 ENE



abrillantador primario es bromuro de 2,6-dimetil-N-propargilpiridinio.

5 10^a.- Mejoras según el punto 7, caracterizadas porque dicho abrillantador primario es bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargilpiridinio.

11^a.- Mejoras según el punto 7, caracterizadas porque dicho abrillantador primario es bromuro de 2,4-dimetil-N-propargilpiridinio.

10 12^a.- Procedimiento para depositar electrolíticamente níquel.

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

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 ENE 1900

P.A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder.