



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 21 de Octubre de 1966, con el n^o 332.548

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE HARSHAW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1945 East 97th Street, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

“ UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE UN NIQUEL SEMIBRILLANTE DUCTIL ”

Esta invención se refiere a la deposición electrolítica de níquel a partir de un baño ácido acuoso de níquelado, y se refiere más particularmente a un procedimiento y a las disoluciones para esta deposición electrolítica, empleando 5 cumarina o cumarinas sustituidas, juntamente con ciertos compuestos acetilénicos.

Los baños para deposición electrolítica de níquel que contienen cumarina o ciertas cumarinas sustituidas son



5 muy conocidos por su capacidad para dar un depósito de níquel que tiene características superiores de nivelación o electrodeposición de una capa uniforme, así como para producir un depósito que es semibrillante y de aspecto razo-

10 nablemente uniforme. Los depósitos semibrillantes no son de superficie especular, pero son lustrosos y deseables como recubrimiento inferior o subyacente para una capa exterior de cromo o de un níquel más brillante. No obstante estos depósitos de níquel semibrillantes no pueden ser mates ni grises, ni pueden contener áreas oscuras, ni con-

15 tener áreas de mucho contraste, o no podrían ser cubiertos para producir un aspecto global satisfactorio cuando se deposita la capa exterior. Estos depósitos de níquel semibrillante han de poseer también otras características para ser aceptables comercialmente. Por ejemplo, han de ser

20 ductiles, han de estar libres de tensiones internas excesivas, y han de tener buenas características de nivelación; es decir, han de tener capacidad para cubrir imperfecciones pequeñas, dando al mismo tiempo una superficie que es mucho más uniforme que la superficie del metal base.

Sin embargo, el empleo de cumarina y cumarinas sustituidas para producir un depósito satisfactorio de níquel se ha limitado considerablemente, a causa de la formación en el baño galvánico o de chapeado de productos de descom-

25 posición ácidos, que resultan de la acción reductora de la electrolisis. El principal producto de descomposición es el ácido melilótico (ácido o-hidroxifenil propiónico), aunque se forman cantidades muy pequeñas de otros productos de descomposición. Aunque estos otros productos no han

30 sido aislados ni incluso identificados claramente, pueden



causar considerables dificultades en la obtención de un depósito semibrillante satisfactorio, tendiendo a causar fragilidad y depósitos sometidos a tensiones internas. El ácido melilótico y los demás productos causan también depósitos sometidos a tensiones internas, y más aún a medida que aumenta su concentración; y hacen que el depósito sea gris en lugar de semibrillante, particularmente en las partes del cátodo de baja densidad de corriente.

En líneas generales, un baño galvanico de níquel no agitado que contiene aproximadamente 0'2 g/l de cumarina, o un baño agitado por aire que contiene aproximadamente 0'1 g/l, llegarán a tener acumulada finalmente una concentración de estos productos de aproximadamente 4 g/l. En circunstancias normales, la tolerancia máxima del baño galvanico para el ácido melilótico sólo, sin considerar por el momento los demás productos de descomposición, es de aproximadamente 1 g/l.

Se han hecho intentos para eliminar estos productos de descomposición no deseables por tratamiento del baño con carbón activado o con otros medios de absorberlos. Este procedimiento se emplea solamente las veces que es enteramente necesario, ya que no solamente se necesita tiempo y trabajo, sino que usualmente elimina cumarina u otros componentes del baño, que han de ser reemplazados y, naturalmente, el baño no puede estar en funcionamiento durante este procedimiento.

Para evitar estos tratamientos del baño y conseguir los ajustes que son siempre necesarios, se ha intentado reducir la concentración de la cumarina o derivados de cumarina. De acuerdo con esto, y en circunstancias nor-



males, una disolución no agitada que contiene cumarina ha de hacerse trabajar con una concentración de cumarina de aproximadamente 0'12 g/l, o, cuando está agitada por aire, de aproximadamente 0'06 g/l. Esta concentración tan baja ayuda a impedir la excesiva acumulación de los productos de descomposición, pero desgraciadamente, en algunos casos es una concentración de cumarina demasiado baja para dar la uniformidad del depósito y otros resultados deseados.

Hemos comprobado que cuando en una disolución que contiene la concentración normal de cumarina o de algunos de sus derivados, o una concentración inferior a la normal, se utiliza una baja concentración de un compuesto acetilénico particular, pueden evitarse las dificultades que normalmente van asociadas con los productos de descomposición de la cumarina. De hecho, estos productos de descomposición parecen ser beneficiosos, cuando se emplean con estos compuestos acetilénicos, para dar el depósito de níquel semi-brillante deseado. Los compuestos no saturados utilizados son $H \equiv C - CH_2 (OC_2H_4)_n OH$, en que $n = 1, 2$ ó 3 . Se prefiere en particular el dietileno glicol monopropargil éter, y la concentración empleada de éste o de similares compuestos no saturados es de 0'006 a 0'05 milimoles por litro.

Ha de indicarse particularmente que estos compuestos no saturados, cuando se emplean en baños que contienen cumarina, han de ser utilizados en este intervalo de concentraciones. Las concentraciones superiores, aun cuando producen un depósito brillante, producen también fragilidad, estriación, u otros resultados no deseables. Además, cuando estos compuestos acetilénicos se emplean en esta pequeña concentración sin cumarina o cumarinas sustituidas, no

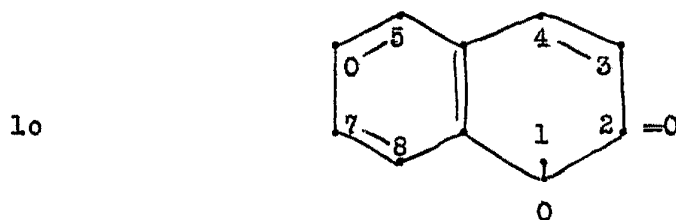


5 tienen efecto apreciable sobre el baño y, en particular,
no causan ningún abrillantamiento observable en el depósi-
to. Por el contrario, cuando se emplea cumarina sin estos
productos acetilénicos, se necesita una concentración de
aproximadamente 0'2 g/l de cumarina, para un baño no agi-
tado, para que mejore de un modo efectivo la nivelación
y la ductilidad del depósito de níquel. Sin embargo, quan-
do la cumarina se emplea sin estos productos acetilénicos
produce demasiado ácido melilótico y otros productos para
10 conservarse efectiva. Asimismo, la cumarina y las sustan-
cias acetilénicas, ambas en las concentraciones recomenda-
das, producen solamente resultados mediocres. Así, pues,
es un hecho inesperado el que estos productos acetilénicos
a concentraciones tan bajas, al ser utilizados con una con-
centración relativamente elevada del compuesto de cumarina
15 en presencia de ácido melilótico y de otros productos de
descomposición, normalmente perjudiciales, del compuestos
de cumarina, producen las mejores de la presente invención.
Se ha comprobado también que cuando estos compuestos
20 acetilénicos se emplean en el intervalo de concentraciones
mencionado, juntamente con cumarina o con cumarinas susti-
tuidas, puede emplearse en el baño una temperatura superior
de electrodeposición, así como una mayor concentración de
cloro. Como se ilustra con más detalle en los Ejemplos que
25 se dan más adelante, se han empleado temperaturas de elec-
trodeposición de 68°C, mientras que en los baños del tipo
actual, normalmente se considera como limite superior una
temperatura de 57°C. También se ha empleado un contenido
de cloruro de níquel en el baño de aproximadamente 52'5
30 g./litro, mientras que lo normal para estos baños sería



37'5 g./litro aproximadamente.

La cumarina y las cumarinas sustituidas son, hablando en términos generales, compuestos de 1,2-benzopirona que tienen una estructura representada por la fórmula siguiente, indicándose las posiciones de los sustituyentes en los dos anillos por medio del sistema de numeración usual:



Los compuestos de cumarina que se han empleado con éxito en los baños galvánicos de la presente invención incluyen, además, de la propia cumarina (1,2-benzopirona no sustituida), 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetilcumarina, 7-hidroxietil cumarina, 6-clorocumarina, 4'8-dimetil cumarina, 8-metoxi cumarina, 7-etoxi cumarina, 6-propargoxi cumarina, y 6-acetamido cumarina.

20 Además de los compuestos acetilénicos a los que se ha aludido anteriormente, y de un compuesto de cumarina adecuado, puede añadirse al baño, si se desea, cloral, bromal o formaldehído. Parece que estos compuestos ayudan a producir un depósito que es más uniformemente semibrillante y ductil, y a permitir el empleo de temperaturas más altas de deposición electrolítica. A este respecto, se han añadido cloral, bromal o formaldehído a los baños galvánicos de níquel que contienen cumarina, en un intento de prolongar cuanto fuese posible el intervalo entre los tratamientos de purificación (vease Patente U.S. 2.683.115); pero

25

30



tales baños no son capaces de producir los depositos perfeccionados de la presente invención, ni de trabajar con la variedad de condiciones de deposición electrolítica que permite el procedimiento de la presente invención, especialmente a temperatura de electrodeposición y concentración de ión cloruro superiores, que a su vez, permite una densidad de corriente más alta en el cátodo.

Los siguientes Ejemplos específicos son ilustrativos de la presente invención, y se dan como ilustración, y no como limitación:

EJEMPLO I

Un baño galvánico de níquel de tipo comercial tenía la siguiente composición:

	Sulfato de níquel	330 g./l
15	Cloruro de níquel	50'2 g./l
	Acido bórico	46'5 g./l
	Cumarina	0'08 g./l
	Acido melilótico	0,5 g./l
	Formalina	0,5 cc/l
20	pH	4,2
	Zn	10 ppm.

Esta disolución se había hecho trabajar a 57° C, con agitación por aire. El depósito era semibrillante a 22 miliamp./cm²-88 miliamp./cm², pero no era brillante a 11-16,5 miliamp./cm². Cuando se la hizo trabajar sin la formalina o con muy poca formalina, el depósito era mate a 5,5-22 miliamp./cm². Al hacer trabajar la disolución a 65° C, se mejoró la nivelación y el depósito fué semibrillante a 33-88 miliamp./cm², pero fué mate a 5,5-33 miliamp./cm². Esta superficie mate no hubiera podido abrillan-



tarse suficientemente depositando electrolíticamente 0,0075 mm. de níquel brillante sobre el depósito. La disolución original se enfrió a baja temperatura y se filtró para disminuir el contenido de ácido bórico a 30 gramos por litro, y se obtuvo un depósito a 68° C pero el depósito no se había mejorado apreciablemente.

Para proporcionar una conductividad satisfactoria a superiores densidades de corriente en el cátodo, era deseable mantener en 50,2 gramos por litro el contenido original de cloruro de níquel, y mantener una temperatura de electrodeposición de 65-68° C. Para conseguirlo, la disolución original se utilizó a 68° C con 0,002 gramos por litro (0,014 milimoles por litro) de dietileno glicol monopropargil éter añadido al baño original. El depósito fué de brillante a semibrillante, y liso y uniforme. El depósito era también dúctil y tenía buenas características de nivelación. Hubo muy poco cambio en el depósito cuando la disolución se empleó a un pH de 3,5 en lugar de 4,2.

EJEMPLO II

20

Una disolución típica de níquel Watts que contenía 3-clorocumarina se hizo trabajar de modo que se formase el producto de reducción ácido melilótico hasta una concentración de aproximadamente 1 gramo por litro. Después se ajustó la concentración de clorocumarina a 0,10 gramos por litro, y el pH a 3,8.

Se obtuvo un depósito a 57° C, y todo el cátodo era de color gris pizarra, excepto aquellas porciones que tenían una densidad de corriente superior a 66 miliamp./cm². La adición de cloral en una concentración de 0,1 gramos por

30



litro mejoró el depósito, porque tenía un aspecto semibrillante al depositarse electrolíticamente a 57° C, pero era mate en muchas zonas al ser electrodepositado a 68° C. Además, el depósito no era suficientemente dúctil y tendía a ser frágil.

Después se añadió dietilenglicol monopropargil éter a una concentración de 0,002 gramos por litro. El depósito era uniformemente brillante y fué cubierto fácilmente por níquel brillante. También mejoraron la nivelación y la ductilidad, hasta el punto de ser comercialmente aceptable.

EJEMPLO III

Una disolución de sulfamato previamente utilizada, que tenía 75 gramos por litro de níquel, 22,5 gramos por litro de cloruro de níquel, 33,75 gramos por litro de ácido bórico, 0,1 gramo por litro de cumarina y 0,2 gramos por litro de ácido melilótico, se hizo trabajar a 60° C y a un pH de 4,2. En este ensayo particular se emplearon cátodos curvados; o sea, cátodos que tenían una depresión en forma de V y curvas pronunciadas.

El baño descrito anteriormente produjo níquel semibrillante a 33-77 miliamp/cm², pero era gris a 12,2-27,5 miliamp./cm². Asimismo, el depósito era muy frágil. A esta disolución se añadieron 0,002 gramos por litro de dietilenglicol monopropargil éter. El depósito fué semibrillante a 13,2-77 miliamp./cm², y brillante a 5,5-13,2 miliam./cm². La zona semibrillante era más lustrosa. El recubrimiento no contenía zonas definidas de demarcación, y era muy satisfactorio desde el punto de vista de la nivelación. La adición de 0,2 cc/l de formalina y 0,1 gramo por litro de cloral



produjo muy pocos cambios, aunque el recubrimiento tenia tendencia a presentar líneas de demarcación algo menos nítidas, y era más dúctil.

EJEMPLO IV

5

Una disolución de níquel Watts que contenia 1 gramo por litro de ácido melilótico y 0,02 gramos por litro de cumarina, se electrolizó durante dos horas con agitación por aire. Este tratamiento se emplea para formar pequeñas cantidades de impurezas o productos de descomposición perjudiciales, además del ácido melilótico. Después se añadió cumarina en una concentración de 0,12 gramos por litro, y la temperatura y el pH se ajustaron a 68° C y 4,0, respectivamente. Se sometieron a la deposición electrolitica paneles rectos, no doblados a una densidad media de corriente de 33 miliamp./cm². Esta baja densidad de corriente proporcionó unas condiciones de ensayo muy severas, porque la falta de brillo y la fragilidad son mas apreciables bajo estas condiciones que a valores normales de densidad de corriente. Se depositó electroliticamente un deposito de 0,025 mm. de espesor. Esta disolución se repartió en dos cubas. Los resultados se indican en la Tabla I siguiente.

15

20



TABLA I

<u>Panel</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	1 Depósito de color pizarra. Ductilidad 0,05	Igual que A
5	2 Añadidos 0,002 g/l (0,014 milimoles) de dietileno glicol monopropargil éter. Depósito semibrillante. Ductilidad 0,5. No sometido a tensiones internas.	Añadidos 0,02 g/l (0,14 milimoles) de dietileno glicol monopropargil éter. Semibrillante, pero la ductilidad es 0,02-0,035, y está sometido a tensiones grandes internas.
10	3 Añadidos 0,2 cc/l de formalina. Depósito semibrillante uniforme. Ductilidad 0,5. No sometido a tensiones internas.	Añadidos 0,2 cc/l de formalina. Depósito casi brillante. Ductilidad 0,5; grandes tensiones internas.
15	4 Añadidos 0,05 g/l de cloral. Depósito similar al 3A.	Añadidos 0,05 g/l de cloral. Depósito similar al 3B. Se añaden 0,02 g/l más de dietileno glicol monopropargil éter. Depósito similar, pero con algunas estriaciones.

Una ductilidad de 0,05 es muy insatisfactoria. Seria satisfactoria una ductilidad de 0,5. En este experimento las sustancias añadidas se disolvieron en el baño acumuladamente; es decir, se añadió en primer lugar dietileno glicol monopropargil éter (2A y 2B), después se añadió al baño la formalina (3A y 3B), y finalmente se disolvieron en el baño los aditivos de 4A y 4B.

EJEMPLO COMPARATIVO I

25 A una disolución Watts que se hizo trabajar a 60° C, 44 miliamp./cm² un pH de 4,0, y con agitación por aire, se añadieron 0,12 g/l de cumarina. La disolución no contenia ácido melilótico alguno durante todo este experimento particular. El depósito era semibrillante, y tenia tendencia a
30 hacerse gris a 7,7-8,8 miliamp./cm². La ductilidad era



satisfactoria. Después se añadió dietileno glicol monopro-
pargil éter hasta una concentración de 0,002 g/l. El depó-
sito era ligeramente más lustroso, siendo semibrillante la
superficie de 7,7-8,8 miliamp./cm². La ductilidad también
5 era satisfactoria. La concentración de dietileno glicol
monopropargil éter se aumentó a 0,02 g/l. El depósito tenía
ahora zonas brillantes y semibrillantes con estrías en
la línea de separación entre las zonas brillantes y semibri-
llantes. La ductilidad variaba entre 0,14 y 0,45, es decir,
10 solo a veces era satisfactoria. Aun cuando este era un depo-
sito más brillante que cuando se empleó una concentración
de 0,002 g/l de dietileno glicol monopropargil éter, no
era comercialmente aceptable.

Por consideración de los ejemplos precedentes, se
15 observará que el empleo de cumarina o ciertas cumarinas sus-
tituidas requería concentraciones de 0,12 gramos por litro
o más para producir un depósito con un aspecto semibrillan-
te. No obstante, estos depósitos eran con frecuencia no
uniformes o incluso de color gris mate en algunas zonas, es-
20 pecialmente en las zonas de baja densidad de corriente. Los
intentos de mejorar la situación añadiendo cloral, bromal
o formaldehído, o combinaciones de estos aditivos, no pro-
dujeron los resultados deseados cuando se empleó una tempe-
ratura elevada. Algunas veces el depósito era más brillante
25 o más uniforme, pero también tenía demasiadas tensiones
internas, o en ocasiones tenía características no satisfac-
torias de nivelación. Era deseable el empleo de una tempera-
tura más elevada de electrodeposición, porque la corriente
hubiera podido aumentarse sin aumentar el voltaje, pero
30 tampoco se conseguía producir un depósito satisfactorio.



Lo mismo hubiera podido decirse de aumentar el contenido de cloruro, y, naturalmente, de aumentar tanto el contenido de cloruro como la temperatura de deposición electrolytica.

5 Considerando el Ejemplo comparativo I, se observará también que la adición de los compuestos acetilénicos de la presente invención no produjo resultados apreciablemente mejores en ausencia de ácido melilótico u otros productos de descomposición de los compuestos de cumarina.

10 A este respecto, el baño de éste Ejemplo estaba preparado especialmente, y el experimento se llevó a cabo cuidadosamente, por cuanto que los baños comerciales acumulan estos productos de descomposición de cumarina muy rápidamente, especialmente el ácido melilótico. Así pues, los
15 aditivos de la presente invención se hacen necesarios en los baños que se emplean en la practica; y como se ha indicado anteriormente, el empleo de dietilenglicol monopropargil éter o los otros compuestos acetilénicos de la invención, en las concentraciones recomendadas, producirá
20 un depósito comercialmente satisfactorio cuando estan presentes en el baño el ácido melilótico u otros productos de descomposición, produciendo un depósito que no solo es sustancialmente semibrillante de un modo uniforme, sino que tiene la ductilidad y características de nivelación
25 necesarias para ser completamente aceptable desde el punto de vista comercial.

 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 22 de Octubre de 1965, con el número 502.603, se acoge a los beneficios
30 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

5 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:

12.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más
10 uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando un baño de deposición electrolítica ácido acuoso que contiene al menos un compuesto soluble de níquel, caracterizado por la mejora que comprende: realizar esta deposición electrolítica a partir de un baño que contiene un compuesto
15 de cumarina seleccionado de un grupo que consta de 1,2-benzopirona, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetilcumarina, 7-hidroxi-etil cumarina, 6-clorocumarina, 4,8-dimetilcumarina, 8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propargoxi cumarina y 6-acetamido cumarina, hacer trabajar dicho
20 baño de modo que se produzcan en él productos de reducción de dicha cumarina, e incluir en dicho baño, en presencia de dichos productos de reducción, de 0,006 a 0,05 milimoles por litro de un compuesto que tiene una estructura representada por la fórmula $HC\equiv C-CH_2(OC_2H_4)_nOH$, en el que
25 $n = 1, 2 \text{ ó } 3$.

22.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más
uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando
un baño de deposición electrolítica ácido acuoso que
30 tiene al menos un compuesto soluble de níquel, caracteriza-



do por la mejora que comprende: realizar esta deposición
electrolítica a partir de un baño que contiene un compues-
to de cumarina seleccionado de un grupo que consta de 1,2-
benzopirona, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetil
5 cumarina, 7-hidroxietil cumarina, 6-clorocumarina, 4,8-di-
metilcumarina, 8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propar-
goxicumarina, y 6-acetamido cumarina, hacer trabajar dicho
baño de modo que se produzcan en él productos de reducción
de dicho compuesto de cumarina, e incluir en dicho baño,
10 en presencia de dichos productos de reducción, de 0,006 a
0,05 milimoles por litro de un compuesto que tiene una es-
tructura representada por la fórmula $\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$,
en la que $n = 1, 2 \text{ ó } 3$, e incluir también en dicho baño
un miembro del grupo que consta de cloral, bromal y for-
15 maldenido.

32.- Un procedimiento para depositar electrolítica-
mente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más
uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando
un baño de deposición electrolítica ácido acuoso que con-
20 tiene al menos un compuesto soluble de níquel, caracteriza-
do por la mejora que comprende: realizar esta deposición
electrolítica a partir de un baño que contiene un compues-
to de cumarina seleccionado de un grupo que consta de
1,2-benzopirona, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetil-
25 cumarina, 7-hidroxietil cumarina, 6-clorocumarina, 4,8-di-
metilcumarina, 8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propar-
goxicumarina y 6-acetamido cumarina, hacer trabajar dicho
baño a una temperatura de 60° C hasta 68° C, durante un
tiempo tal que se produzcan en él productos de reducción
30 de dichos compuestos de cumarina, e incluir en dicho baño,



en presencia de dichos productos de reducción, de 0,006 a 0,05 milimoles por litro de un compuesto que tiene una estructura representada por la fórmula $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$, en la que $n = 1, 2$ ó 3 .

5 4^a.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando un baño de deposición electrolítica que contiene de 225 a 450 gramos por litro de sulfato de níquel y de 45 a 75 gramos por litro de cloruro de níquel, caracterizado por la mejora que comprende: realizar esta deposición electrolítica a partir de un baño que contiene un compuesto de cumarina seleccionado de un grupo que consta de 1,2-benzopirona, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetil cumarina, 7-hidroxietil cumarina, 6-clorocumarina, 4,8-dimetil cumarina, 8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propargoxicumarina y 6-acetamido cumarina, hacer trabajar dicho baño de modo que se produzcan en él productos de reducción de dicho compuesto de cumarina, e incluir en dicho baño, en presencia de 15 20 dichos productos de reducción, de 0,006 a 0,05 milimoles por litro de un compuesto que tiene una estructura representada por la fórmula $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$, en la que $n = 1, 2$ ó 3 .

 5^a.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando un baño de deposición electrolítica ácido acuoso que contiene al menos un compuesto soluble de níquel, caracterizado por la mejora que comprende: realizar esta deposición electrolítica a partir de un baño que contiene un compuesto de 25 30



cumarina seleccionado del grupo que consta de 1,2-benzopiro-
na, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetilcumarina,
7-hidroxietil cumarina, 6-clorocumarina, 4,8-dimetil cumarina,
8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propargoxicuma-
5 rina y 6-acetamidocumarina, hacer trabajar dicho baño du-
rante un tiempo tal que se producen al menos 0'5 gramos por
litro de ácido melilótico en dicho baño, e incluir en él
de 0'006 a 0'05 milimoles por litro de un compuesto que
tiene una estructura representada por la fórmula

10 $HC\equiv C-CH_2(OC_2H_4)_nOH$, en la que $n = 1, 2 \text{ ó } 3$.

62.- Un procedimiento para depositar electrolítica-
mente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más
uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando
un baño de deposición electrolítica ácido acuoso que contie-
15 ne al menos un compuesto soluble de níquel, caracterizado
por la mejora que comprende: realizar esta deposición elec-
trolítica a partir de un baño que contiene un compuesto de
cumarina seleccionado del grupo que consta de 1,2-benzopi-
rona, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetilcumarina,
20 7-hidroxietilcumarina, 6-clorocumarina, 4,8-dimetilcumarina,
8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propargoxicumarina y
6-acetamidocumarina, hacer trabajar dicho baño a una tem-
peratura de 60°C a 68°C durante un tiempo tal que se pro-
ducen al menos 0'5 gramos por litro de ácido melilótico
25 en dicho baño, e incluir en dicho baño, en presencia de
dichos productos de reducción, de 0'006 a 0'05 milimoles
por litro de un compuesto que tiene una estructura repre-
sentada por la fórmula $HC\equiv C-CH_2(OC_2H_4)_nOH$, en la que $n =$
1, 2 ó 3, e incluir también en dicho baño un miembro del
30 grupo que consta de cloral, bromal y formaldehído.

17 JUL



72.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un níquel semibrillante dúctil sustancialmente más uniforme que el metal de base al que se aplica utilizando un baño de deposición electrolítica ácido acuoso que contiene de 225 a 450 gramos por litro de sulfato de níquel y de 45 a 75 gramos por litro de cloruro de níquel caracterizado por la mejora que comprende: realizar esta deposición electrolítica a partir de un baño que contiene un compuesto de cumarina seleccionado del grupo que consta de 1,2-benzopirona, 3-clorocumarina, 3-bromocumarina, 3-acetilcumarina, 7-hidroxietil cumarina, 6-clorocumarina, 4,8 dimetilcumarina, 8-metoxicumarina, 7-etoxicumarina, 6-propargoxicumarina y 6-acetamido cumarina, hacer trabajar dicho baño a una temperatura de deposición electrolítica de 60°C a 68°C durante un tiempo tal que se producen en dicho baño al menos 0.5 gramos por litro de ácido melilótico, e incluir en dicho baño, en presencia de dicho ácido melilótico, un compuesto que tiene una estructura representada por la fórmula $HC=C-CH_2(OC_2H_4)_nOH$, en la que $n = 1, 2 \text{ ó } 3$.

82.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un níquel semibrillante ductil.

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

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

Madrid, 17 JUL 1967
P.A.
Albino de Elzab...
Por Poder...