



Nº. 336.281.

336281

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PERNIX ENTHONE.

RESIDENCIA: 76 Boulevard Richard Lenoir, 75 -

PARIS (11e). FRANCIA.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR UN DE-
POSITO DE NIQUEL DUCTIL".

Prioridad: Patente francesa n.º 48.289 del 3-2-66



336281

1 Este invento se refiere a un baño de niquelado por
via electrolítica; concierne más especialmente a un baño de
niquelado que contiene a la vez sulfato y cloruro de níquel.

5 Sobre todo tiene por objeto perfeccionar tal baño de
niquelado con el fin de hacerlo más estable y de permitir
la obtención de depósitos de níquel dúctiles que presenten
no solamente un aspecto brillante sino también igualado o
lisos.

10 Un baño de niquelado según el invento, contiene por
lo menos una sal de níquel y se caracteriza por el hecho de
que tolera una cantidad muy pequeña, en este caso del orden
de 5 a 200 mg por litro, de un compuesto por lo menos resul-
tante de la reacción de un aldehído alifático por lo menos
con un derivado heterocíclico que contenga al menos un nú-
15 cleo pirídico metilado en α y/o γ con respecto al átomo
de nitrógeno que contiene este núcleo.

El invento se aplica más particularmente a un baño
de niquelado constituido por una solución acuosa de sulfato
y cloruro de níquel y ácido bórico como regulador del pH.

20 De todas formas, el invento se comprenderá mejor, con
ayuda de la descripción siguiente, bien entendido que ésta
se da sobre todo a título indicativo.

25 De acuerdo con el invento, se añade a un baño de ni-
quelado, en especial a un baño compuesto por una solución
acuosa de sulfato y cloruro de níquel y de ácido bórico,
una cantidad muy pequeña, preferiblemente del orden de 5 a
200 mg por litro, de un compuesto por lo menos, resultante
de la reacción de un aldehído alifático por lo menos con un
derivado heterocíclico que contiene al menos un núcleo pirí-
30 dico metilado en posición α y/o γ con respecto al átomo de

336281



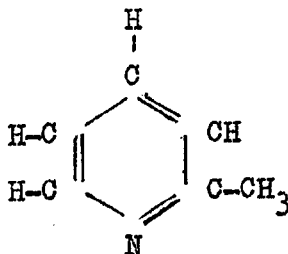
1 -nitrógeno que contiene este núcleo.

Entre los compuestos particularmente adecuados, se pueden citar los que resultan de la reacción de uno de los aldehidos alifáticos siguientes:

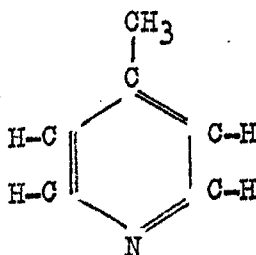
- 5 1.. aldehido fórmico H-CHO (llamado también formol, aldehido fórmico o metanal);
- 2. cloral Cl₃C-CHO;
- 3. aldehido propargílico HC≡C-CHO;

con uno de los derivados heterocíclicos siguientes:

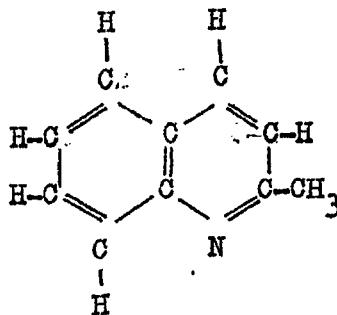
10 a. α-picolina o α-metilpiridina



15 b. γ-picolina o γ-metilpiridina



20 c. quinaldina o α-metilquinoleina o α-metilbenzo-2,3-piridina



30 En lo que se refiere a la reacción del aldehido alifá-



336281

10 a 200 g por litro de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

10 a 40 g por litro de BO_3H_3 ,

y el depósito se realiza de la manera más ventajosa en las condiciones operatorias siguientes:

- 5 - temperatura comprendida entre 20 y 70°C, con preferencia alrededor de 60°C,
- densidad de corriente comprendida entre 1 y 10 amperios/dm², con preferencia alrededor de 5 amperios/dm²,
- pH electrométrico comprendido entre 3,0 y 5,5,
- 10 - agitación catódica o por aire comprimido.

Para una mejor comprensión del invento, se exponen a continuación algunos ejemplos de baños de niquelado aplicando los perfeccionamientos según el invento, los cuales permiten en las condiciones operatorias que acaban de ser indicadas, obtener depósitos de níquel lisos y brillantes.

Se hace reaccionar cada uno de los tres aldehídos alifáticos preferidos, denominados anteriormente 1, 2 y 3, con cada uno de los tres derivados heterocíclicos preferidos, denominados anteriormente a, b y c, y se obtienen los nuevos compuestos o mezclas de compuestos (del tipo I, del tipo II o del tipo I+II) señalados en la tabla siguiente.

- 1. a. el resultante de la reacción del aldehído 1 con el compuesto heterocíclico a,
- 1. b. el resultante de la reacción del aldehído 1 con el compuesto heterocíclico b,
- 1. c. el resultante de la reacción del aldehído 1 con el compuesto heterocíclico c,
- 2. a. el resultante de la reacción del aldehído 2 con el compuesto heterocíclico a,
- 2. b. el resultante de la reacción del aldehído 2 con el com-

336281



- 1 - puesto heterocíclico b,
- 2. c. el resultante de la reacción del aldehído 2 con el compuesto heterocíclico c,
- 3. a. el resultante de la reacción del aldehído 3 con el compuesto heterocíclico a,
- 5 3. b. el resultante de la reacción del aldehído 3 con el compuesto heterocíclico b,
- 3. c. el resultante de la reacción del aldehído 3 con el compuesto heterocíclico c,

10 En la Tabla I las cantidades se expresan en gramos por litro para las sales de níquel, el BO_3H_3 , la sacarina, el abrillantador (que está constituido por el compuesto de nafto-1,8-sulfona con bishidroxietil-éter-butinodiol, objeto de la patente francesa nº 1.418.245 solicitada el 8 de octubre de 15 1964) y el aditivo "anticorrosivo" (que está formado por sulfato de laurilo), y en miligramos por litro para los compuestos 1.a. a 3.c. del invento.

20

25

30

336281

31



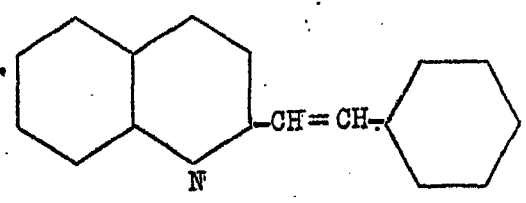
TABLA I

1
5
10
15
20
25
30

Baño de niquelado	A	B	C	D	E	F	G
NiSO ₄ ·7H ₂ O	330	330	330	300	250	300	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	80	80	40	100	250	80	80
BO ₃ H ₃	40	40	30	40	40	40	40
Sacarina	0,5	0,5	0,1	0	0,5	0	0
Abrillantador (bishidroxi- etil-éter-butinodiol)	0,5	0,5	0,6	0,6	0,2	0	0
Aditivo "anticorrosivo" (sulfato de laurilo)	0,2	0,2	0,3	0,5	0,4	0,2	0,5
pH	4,0	4,5	4,0	3,8	4,0	4,0	4,0
Temperatura(en °C)	60	50	55	65	60	60	60
1. a.	50	-	-	-	-	-	13
2. a.	20	-	-	-	-	-	13
3. a.	-	40	30	-	-	-	13
1. b.	-	20	-	-	-	-	13
2. b.	-	-	60	100	-	-	13
3. b.	-	-	-	80	-	-	13
1. c.	-	-	-	-	30	-	13
2. c.	-	-	-	-	60	50	13
3. c.	-	-	-	-	-	50	13

Hay que señalar que en la patente estadounidense número 2.881.120 solicitada el 26 de Agosto de 1957 por MM. TOWLE y LONG y concedida el 7 de Abril de 1959, ya se propuso añadir a un baño de niquelado los compuestos siguientes, como agentes abrillantadores:

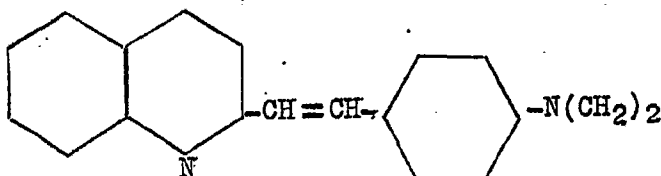
k: 2-estirilquinolina de fórmula.



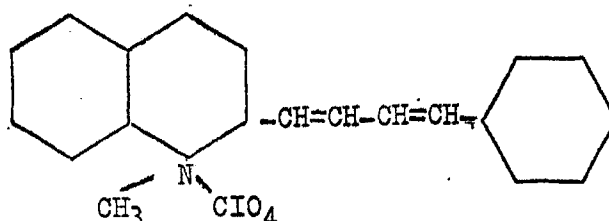
336281 31



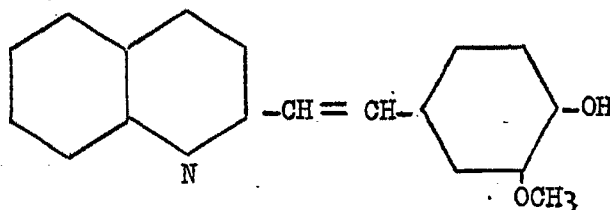
1 l: 2-(4'-dimetilaminoestiril) quinolina de fórmula



m: Perclorato de N-metil-2-(4'fenilbutadienil-1',3') quinolina de fórmula



n: 2-(3'-metoxi-4'-hidroxi-etil) quinolina de fórmula



20 Se observará que se trata cada vez de un compuesto que resulta de la reacción de un aldehído bencénico (y no alifático) con una quinoleína sustituida en α .

También se ha propuesto como aditivo abrillantador para un baño de níquelado el piridin-2-carbinol (Chemischen Zentralblatt 1962 página 10.260).

25 Para evidenciar las ventajas de los aditivos del invento (resultantes de la reacción de un aldehído alifático con un derivado heterocíclico que tiene un núcleo pirídico metilado en α y/o γ) sobre los aditivos de la patente estadounidense y del artículo citado, se han preparado ocho baños de níquelado de K a S teniendo cada uno como aditivos activos 30 los compuestos siguientes:

336281



1 baño K: compuesto k }
 baño L: compuesto l }
 baño M: compuesto m } según la patente estadounidense
 baño N: compuesto n } nº 2.881.120

5 baño O: piridin-2-carbinol (según el citado artículo alemán)
 baño P: compuesto ya mencionado 3.a. según el invento
 baño Q: compuesto ya mencionado 1.a. según el invento
 baño R: compuesto ya mencionado 2.a. según el invento
 baño S: compuesto ya mencionado 3.b. según el invento

10 Los cuatro primeros compuestos k, l, m y n se utilizan en los baños K, L, M, N, del tipo descrito en la patente estadounidense nº 2.881.120, Tabla IV, añadiendo sacarina; estos baños tienen todos la composición siguiente:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250 g/l
15	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
	BO_3H_3	40 g/l
	sacarina	0,6 g/l
	sulfato de laurilo	0,2 g/l

no diferenciándose más que en la composición del aditivo k, l, m, n, que se encuentra a una concentración de 15 mg/l.

20 Los otros compuestos (piridin-2-carbinol, 3.a., 1.a., 2.a., 3.b.) se utilizan en un baño que tiene la siguiente composición:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	330 g/l
25	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80 g/l
	BO_3H_3	40 g/l
	sacarina	0,6 g/l
	sulfato de laurilo	0,2 g/l

añadiéndose el piridin-2-carbinol a una concentración de 80 mg/l, mientras que cada uno de los compuestos, 3.a., 1.a.,

30

336281



1 -2.a., 3.b. se encuentran a una concentración de 100 mg/l en el baño correspondiente.

5 Se han comparado los depósitos obtenidos desde el triple punto de vista, el intervalo de la región de brillantez, su aspecto liso y su valor anticorrosivo.

12 - Intervalo de la región de brillantez:

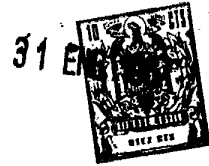
10 Se han efectuado ensayos con distintas densidades de corriente comprendidas entre 0,1 amperios/dm² y 15 amperios/dm², correspondiendo una región tal a la distribución práctica de corriente en la superficie de una pieza industrial de geometría complicada. Realizando los ensayos en una célula electrolítica de Hull, para los distintos baños definidos antes se ha obtenido un depósito brillante cuando las densidades de corriente se hallan comprendidas en el intervalo indicado en la Tabla II:

TABLA II

20	baño K - de 0,8 amp/dm ²	a 9 amp/dm ²
	baño L - de 0,5 amp/dm ²	a 10 amp/dm ²
	baño M - de 0,8 amp/dm ²	a 8 amp/dm ²
	baño N - de 1 amp/dm ²	a 13 amp/dm ²
	baño O - de 0,2 amp/dm ²	a 7 amp/dm ²
	baño P - de 0,1 amp/dm ²	a 18 amp/dm ²
	baño Q - de 0,2 amp/dm ²	a 15 amp/dm ²
	baño R - de 0,2 amp/dm ²	a 15 amp/dm ²
25	baño S - de 0,15 amp/dm ²	a 17 amp/dm ²

30 Según se aprecia se obtiene un depósito brillante en un intervalo de densidades de corriente más amplio con los derivados alifáticos de la metilpiridina según el invento, confiriendo esos derivados al baño un poder de recubrimiento brillante mayor que los compuestos de la patente estado-

336281



1 unidense o del artículo alemán citados.

2º - Poder igualador:

5 Los depósitos electrolíticos se han realizado en probetas de acero con un perfil rigurosamente idéntico, hasta la obtención de un espesor de 13 ± 1 micras. Un simple examen visual permite comprobar que el efecto de nivelado es muy débil con los baños K, L, M, N, ligeramente más elevado con el baño O, mientras que es claramente más elevado con los baños P, Q, R, S.

10 Se ha tratado de evaluar de una manera más precisa el valor respectivo de estos compuestos: para obtener una uniformidad igual a la que se obtiene con un depósito de 13 micras de espesor de un baño P, Q, R o S (conteniendo un compuesto según el invento) indicado en la columna 1 de la Tabla III, es necesario para un baño K, L, M, N u O un espesor de depósito en micras indicado en las columnas 2 a 6 de la Tabla III.

TABLA III

	K	L	M	N	O
20 P (13)	20	25	18	21	28
Q (13)	18	22	16	20	26
R (13)	19	20	17	19	25
S (13)	20	24	20	20	25

25 Se ve pues que los baños K, L, M, N y O son simplemente abrillantadores, mientras que los baños P, Q, R y S según el invento, producen depósitos no solamente brillantes sino a la vez lisos o igualados.

3º - Valor anti-corrosivo:

30 Se efectúan depósitos de $20 \pm 0,3$ micras de espe-



336281

1 -sor de cromo y a continuación se ataca con una niebla acéti-
 co-salina, pulverizando con una solución acuosa que contiene
 50 gramos de cloruro sódico y ácido acético glacial hasta ob-
 tener un pH de 3,2. Se realiza el ensayo en una estufa en la
 5 que la temperatura se mantiene a $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$, con una velocidad
 de recogida de la neblina de $1,5 \pm 0,5$ ml/h sobre 80 cm^2 de
 superficie horizontal.

Se registran los momentos de aparición de la corrosión
 y los de la corrosión generalizada para cada momento. La Ta-
 10 bla IV que se da a continuación, indica las resistencias de
 los revestimientos obtenidos con los distintos baños de ni-
 quelado.

TABLA IV

Baños	Tiempos de exposición en horas	
	1er punto de co- rrosión	Corrosión ge- neralizada
K	4	18
L	5	17
M	4	19
20 N	6	19
O	15	40
P	17	45
Q	20	48
R	21	45
25 S	19	48

Se observa que los compuestos alifáticos según el inven-
 to alteran mucho menos el poder anticorrosivo del depósito
 que los derivados bencénicos de la patente estadounidense y
 un poco menos que el piridin-2-carbinol del artículo alemán.
 .30



336281

1 En definitiva se han podido observar mejores resultados
obtenidos con los baños del invento, si se comparan con los
obtenidos con los baños de la patente estadounidense núme-
ro 2.881.120 o con el piridin-2-carbinol. También se ha com-
5 probado que los baños del invento que contienen un compues-
to (aldehído propargílico) con triple enlace acetilénico son
muy interesantes.

Como resulta evidente, y como se deduce además de lo que
precede, el invento no se limita solamente a estos modos de
10 aplicación, ni tampoco a las realizaciones de sus diversas
partes que se han considerado más especialmente; por el con-
trario, abarca todas las variantes.

En particular, se podrían utilizar otras concentracio-
nes distintas a las indicadas tanto para las sales de níquel
15 como para los aditivos y al mismo tiempo suprimir la sacari-
na, puesto que el compuesto según el invento asegura la esta-
bilidad del baño y la obtención de depósitos no solamente bri-
llantes sino también lisos y sin picaduras.

A título de ejemplo no limitativo de otros compuestos
20 heterocíclicos se pueden citar: 1' α , γ -lutidina (2,6),
1' α , α' lutidina y la γ -metilquinoleina; y como otros
aldehídos alifáticos se pueden citar los siguientes compues-
tos: el aldehído acético, el aldehído butírico, la acroleína
(o propenal), el citronelal, el citral, el aldehído crotónico
25 (o butenal), el aldehído tíglico, el aldehído glicólico, el
glioxal, el metilglioxal y el aldehído succínico.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, re-
caerá sobre las siguientes:

336281



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Procedimiento para realizar un depósito de níquel dúctil que presente no solamente un aspecto brillante sino también igualado o liso por medio de un baño de niquelado que contiene al menos una sal de níquel, constituido principalmente por una solución acuosa de sulfato de níquel, de cloruro de níquel y de ácido bórico, caracterizado por el hecho de que se añade al mencionado baño de niquelado una cantidad muy pequeña, principalmente del orden de 5 a 200 mg/litro, de un compuesto por lo menos resultante de la reacción de un aldehído abifático por lo menos con un derivado heterocíclico que tiene por lo menos metilado en α y/o γ respecto del átomo de nitrógeno que contiene este núcleo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto añadido tiene un radical hidróxilo en el grupo en posición α y/o γ .

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto añadido tiene un doble enlace etilénico en el grupo en posición α y/o γ .

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque contiene una mezcla de compuestos de los que al menos uno tiene un radical hidroxilo en posición α y/o γ y al menos uno tiene un doble enlace etilénico.

5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho aldehído es el metanal.

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho aldehído es el cloral.

