

P.- 36.709

M & T Case 647

347551

9 ENE. 1968

**Memoria descriptiva**



para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad ~~Internacional~~ norteamericana

con domicilio en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE UNA CAPA DE NIQUEL SEMI-BRILLANTE"(Clase Internacional C23b)

20.12.1967

**POOR  
QUALITY**



Esta invención se refiere a la deposición electrolítica de níquel semi-brillante.

5 Como es sabido por los expertos en la técnica, el níquel semibrillante es depositado corrientemente en forma de capa subyacente para el níquel brillante. Aunque puede ser posible producir un niquelado semi-brillante por los métodos de la técnica anterior, en la práctica comercial se han encontrado numerosos defectos e inconvenientes. Entre éstos se encuentran la acumulación  
10 de productos de descomposición que perjudican la resistencia mecánica y la ductilidad, un tamaño de grano no uniforme en el intervalo de trabajo de la densidad de corriente, que da como resultado una exigencia indebida de que el depósito de niquelado brillante de un máximo  
15 brillo sobre todas las zonas importantes, la formación de productos resinosos o polímeros que causan varios defectos superficiales, y deficientes características de solubilidad que hacen ineficaz y engorrosa la reposición del aditivo o aditivos.

20 Es un objeto de esta invención proporcionar un nuevo procedimiento para la deposición electrolítica de una capa de níquel semi-brillante. Para los expertos en la técnica serán obvios otros objetos al inspeccionar la siguiente Memoria descriptiva.

25 Según algunos de sus aspectos, el nuevo procedimiento de esta invención para depositar electrolíticamente una capa de níquel semibrillante sobre un metal de base puede comprender hacer pasar una corriente desde un ánodo hasta un cátodo metálico, a través de un baño  
30 electrolítico acuoso y ácido de niquelado, que contiene



un compuesto de níquel que proporciona iones de níquel para depositar electrolíticamente níquel, y que incluye como aditivo para el niquelado semi-brillante, (a) un aldehído  $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$  soluble en agua, en el que R es un radical

5 hidrocarbonado monovalente seleccionado del grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo, alquenilo y alquinilo, y (b) un compuesto acetilénico soluble en agua.

10 El metal de base sobre el cual pueden depositarse los depósitos semi-brillantes de este procedimiento puede incluir metales ferrosos, tales como el acero; el cobre, incluyendo sus aleaciones, tales como el latón, bronce, etc; el cinc, particularmente en forma de piezas coladas entre matrices que pueden llevar una capa de cobre; recubrimientos metálicos delgados, por ejemplo, de  
15 plata o de cobre sobre una pieza no conductora, recubrimiento que puede ser aplicado por medios de técnicas reductoras, etc.

20 Los nuevos baños de esta invención pueden incluir, típicamente, baños de tipo Watts, baños de tipo sulfamato, baños mixtos de tipo Watts-sulfamato, baños de sulfato sin cloruros, baños de sulfamato sin cloruros, baños mixtos de sulfato-sulfamato sin cloruros, etc.

25 Un baño de Watts típico que puede ser utilizado en la práctica de esta invención puede incluir los siguientes componentes en disolución acuosa, siendo todos los valores en gramos por litro (g/l), excepto el del pH, que es electrométrico:



TABLA I

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel heptahidratado	200	500	300
5 Cloruro de níquel hexahidratado	7	80	45
Acido bórico	35	55	45
pH	3	5	4

10 Un baño típico del tipo de sulfamato que puede ser utilizado en la práctica de esta invención puede comprender los componentes siguientes:

TABLA II

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	330	600	375
15 Cloruro de níquel hexahidratado	15	60	45
Acido bórico	35	55	45
pH	3	5	4

20 Un baño mixto típico del tipo de Watts-sulfamato que puede ser utilizado en la práctica de la invención

20.12.1967



1968

puede comprender los siguientes componentes:

TABLA III

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel heptahidratado	100	250	150
Sulfamato de níquel	165	300	190
Cloruro de níquel hexahidratado	15	60	45
Acido bórico	35	55	45
pH	3	5	4

Un baño típico del tipo de fluoroborato que puede ser empleado en la práctica de la invención puede incluir los componentes siguientes:

TABLA IV

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Fluoroborato de níquel	250	400	300
Cloruro de níquel hexahidratado	45	60	50
Acido bórico	15	30	20
pH	2	4	3

Un baño típico de sulfato sin cloruros que pue-



de ser utilizado en la práctica de la invención puede comprender los siguientes componentes:

TABLA V

	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
5	Sulfato de níquel heptahidratado	300	500	400
	Acido bórico	35	55	45
	pH	3	5	4

10 Un baño típico de sulfamato sin cloruros, que puede ser utilizado en la práctica de la invención, puede comprender los siguientes componentes:

TABLA VI

	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
15	Sulfamato de níquel	300	400	350
	Acido bórico	35	55	45
	pH	3	5	4

Un baño mixto típico de sulfato-sulfamato sin cloruros, que puede ser empleado en la práctica de la invención, puede comprender los siguientes componentes:



TABLA VII

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel heptahidratado	100	250	150
5 Sulfamato de níquel	165	300	190
Acido bórico	35	55	45
pH	3	5	4

10

Se observará fácilmente que los baños anteriores pueden contener componentes que caen fuera de los mínimos y máximos expuestos, pero normalmente la operación más satisfactoria y económica puede ser llevada a cabo en los baños en las proporciones indicadas.

15

Según la práctica del procedimiento de esta invención, puede haber presente, en el baño o disolución electrolítico, como aditivo de niquelado semi-brillante, (a) un aldehído  $R-C-H$  soluble en agua, en el que

O

20

R es un radical de hidrocarburo monovalente seleccionado del grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo, alquenilo y alquinilo, y (b) un compuesto acetilénico soluble en agua. Preferiblemente, el aldehído soluble en agua y el compuesto acetilénico soluble en agua pueden, cada uno de ellos, ser soluble en la disolución o baño electrolítico en una proporción de al menos 10 mg/l.



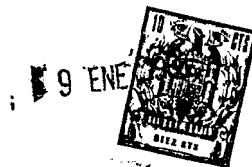
9 EN

5 Los aldehidos aromáticos típicos que pueden ser empleados como constituyentes del aditivo de niquelado semibrillante pueden ser caracterizados como aldehidos aromáticos en los que el grupo aldehído -CHO está unido directamente a una posición en el núcleo de benceno, por ejemplo benzaldehído.

10 Un núcleo de benceno de los aldehidos aromáticos puede estar sustituido además por estructuras de anillo que pueden estar condensadas a posiciones adyacentes del núcleo de benceno. Las estructuras de anillo condensadas pueden ser carbocíclicas o heterocíclicas. Los aldehidos típicos de este tipo incluyen, por ejemplo, el 1-naftaldehído, 2-naftaldehído, beta-ciclohexilbenzaldehído, piperonal, etc. El aldehído preferido  
15 puede ser piperonal o benzaldehído.

20 El núcleo de benceno de los aldehidos aromáticos, o los anillos condensados con el benceno, cuando están presentes, pueden llevar también sustituyentes inertes, no reactivos o solubilizantes, tales como un hidrocarburo, éter, un grupo carboxi, éster, hidróxilo, halógeno, etc.

25 Los radicales de hidrocarburo típicos que pueden estar presentes en el compuesto  $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-H$  pueden incluir radicales alcoholo, alquenilo, alquinilo, cicloalcoholo, aralcahilo, arilo y alcarilo, incluyendo estos radicales cuando están sustituidos por sustituyentes inertes. Cuando el radical hidrocarbonado es alcoholo, típicamente puede ser alcoholo de cadena recta o alcoholo ramificado, incluyendo metilo, etilo, n-propilo, iso-



propilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, terc-butilo, n-amilo, neopentilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilo, cc-tadecilo, etc. Los alcohilos preferidos incluyen los

5        alcohilos inferiores, o sea los que tienen menos de 8 átomos de carbono, es decir octilos e inferiores.

      Cuando el radical hidrocarbonado es alqueniilo, típicamente puede ser, vinilo, alilo, 1-propeniilo, metililo, buten-1-ilo, buten-2-ilo, buten-3-ilo, etc. Cuando el

10       radical de hidrocarburo es alquinilo, puede incluir típicamente acetilenilo, propargilo, etc. Cuando el radical de hidrocarburo es cicloalcohilo, puede ser típicamente ciclopentilo, ciclohexilo, etc. Cuando el radical de hidrocarburo es aralcahilo, típicamente puede

15       ser bencilo, beta-feniletilo, gamma-fenilpropilo, beta-fenilpropilo, etc. Cuando el radical de hidrocarburo es arilo, puede ser típicamente fenilo, naftilo, etc. Cuando el radical de hidrocarburo es alcarilo, típicamente puede ser toluilo, xililo, p-etilfenilo, etc. El sustituyente de radical de hidrocarburo puede estar también

20       sustituido de modo inerte, por ejemplo, puede llevar un sustituyente no reactivo, tal como alcohilo, arilo, cicloalcohilo, aralcohilo, alcarilo, alqueniilo, éter, éster, etc. Los alcohilos sustituidos típicos incluyen

25       el 2-etoxietilo, carboetoximetilo, etc. Los alqueniilos sustituidos incluyen el gamma-fenilpropeniilo, etc. Los cicloalcohilos sustituidos incluyen el 4-metilciclohexilo, etc. Los arilos sustituidos de modo inerte incluyen el clorofenilo, anisilo, bifenilo, etc. Los aralcohilos sustituidos de modo inerte incluyen el p-fenil-

30



bencilo, p-metilbencilo, etc.

Los aldehidos típicos en los que R es arilo pueden incluir el benzaldehido, o-hidroxibenzaldehido, p-hidroxibenzaldehido, vainillina (es decir, 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehido), isovainillina (o sea, 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehido), veratraldehido (es decir, 3,4-dimetoxibenzaldehido), el éter etílico de vainillina (o sea, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehido), p-metoxibenzaldehido, p-metoxibenzaldehido, 2,3-dimetoxibenzaldehido, o-ftalaldehido, m-ftalaldehido, y tereftalaldehido. Los aldehidos preferidos de este tipo pueden ser el o-metoxibenzaldehido, el veratraldehido, la vainillina y el benzaldehido.

Los aldehidos típicos en los que R puede ser aralcohol pueden incluir el fenilacetaldehido, 2-fenilpropionaldehido, 3-fenilpropionaldehido, 2-fenilbutiraldehido, 3-fenilbutiraldehido, 4-fenilbutiraldehido, cinaldehido y fenilpropargilaldehido. Los aldehidos preferidos de este tipo pueden ser el aldehido cinámico y el fenilpropargilaldehido.

Los constituyentes altamente preferidos de los aditivos de niquelado semi-brillante discutidos anteriormente pueden ser los aldehidos aromáticos, y particularmente el benzaldehido; los aldehidos aromáticos sustituidos por al menos un grupo solubilizante, por ejemplo, el o-hidroxibenzaldehido, p-hidroxibenzaldehido, vainillina (o sea, el 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido), isovainillina (es decir, el 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido), veratraldehido (es decir, 3,4-dimetoxi-benzaldehido), el éter vainillin-etílico (o sea, 3-etoxi-4-hidroxi-ben-



9 EN

zaldehido), o-metoxibenzaldehido, p-metoxibenzaldehido, 2,3-dimetoxibenzaldehido, o-ftalaldehido, m-ftalaldehido tereftalaldehido; los aldehidos aromáticos en los que el núcleo de benceno está condensado en posiciones adyacentes con un anillo carbocíclico, por ejemplo, el 5 2-hidroxi-1-naftaldehido, 1-hidroxi-4-naftaldehido, 1-metoxi-4-naftaldehido, naft-dialdehido-1,2, naft-di-aldehido-2,4, 1-hidroxi-2-naftaldehido, 1-metoxi-2-naftaldehido, 1-hidroxi-3-naftaldehido, 1-metoxi-8-naftaldehido, 10 2-metoxi-8-naftaldehido, 3-metoxi-8-naftaldehido, 4-metoxi-8-naftaldehido, y los aldehidos aromáticos en los que un núcleo de benceno está condensado en posiciones adyacentes con un grupo heterocíclico, por ejemplo, el piperonal. Los anteriores tipos de aldehidos altamente preferidos pueden llevar también sustituyentes inertes o 15 no reactivos, tales como un halógeno.

Los constituyentes más altamente preferidos del aditivo de niquelado semi-brillante de los tipos discutidos anteriormente pueden ser aquellos que son compatibles con las disoluciones electrolíticas de deposición de níquel brillante. Cuando se emplean aditivos de niquelado semi-brillante compatibles con las disoluciones o baños de niquelado brillante, puede obtenerse una doble capa de níquel electrodepositado, que comprende una 20 capa de níquel brillante electrodepositada encima de la capa de níquel semi-brillante obtenida según el procedimiento de esta invención, sin recurrir a un lavado intermedio. Los constituyentes de aldehidos típicos que son compatibles con las disoluciones o baños de electrodeposición de níquel brillante incluyen el piperonal, 25 30

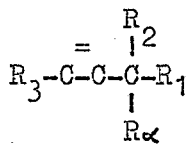


benzaldehido, tereftaldehido, etc.

5 Pueden obtenerse depósitos electrolíticos semi-brillantes excelentes si se utiliza el aditivo de aldehido en combinación con un aditivo o constituyente acetilénico soluble en agua. El compuesto acetilénico soluble en agua puede ser particularmente útil para aumentar la uniformidad y favorecer la uniformidad de espesor del depósito de níquel semi-brillante.

10 Los compuestos acetilénicos solubles en agua que puede ser utilizados en esta invención pueden caracterizarse particularmente por un triple enlace altamente nucleofílico que esté libre de impedimento estérico, y de este modo tenga una vía libre y sin obstáculos para acercarse al cátodo.

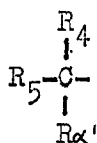
15 Los compuestos acetilénicos preferidos que pueden ser utilizados en el procedimiento de esta invención para producir depósitos de níquel semi-brillantes, pueden ser solubles en la disolución o baño de electrodeposición de níquel hasta en una proporción de al menos 10 mg/l, y pueden incluir compuestos acetilénicos  
20 alfa-sustituídos que tienen la fórmula



25 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser, cada uno de ellos, sustituyentes seleccionados del grupo que consta de hidrógeno,



alcoholo, alqueniilo, alquinilo, grupos alqueniilo y alquinilo sustituidos por hidróxilo y sustituidos por alcoholo, y grupos sustituidos por alcoholo que tienen la fórmula



5 en la que  $R_4$  y  $R_5$  pueden ser, cada uno de ellos, sustituyentes seleccionados del grupo que consta de hidrógeno, alcoholo, alqueniilo, alquinilo, y grupos alcoholo, alqueniilo alquinilo sustituidos por hidróxilo y sustituidos por alcoxilo, y cuando  $R_1$  y  $R_2$  conjuntamente son  
10 oxígeno de carbonilo  $R_3$  puede ser un grupo arilo, incluyendo arilo sustituido por hidroxilo, alcoxilo y alcoholo;  $R_{\alpha}$  y  $R_{\alpha}$  pueden ser, cada uno de ellos, sustituyentes seleccionados del grupo que consta de grupos hidroxilo, alcoxilo, alcoxilo sustituido por carboxilo, formoxilo,  
15 halógeno y polioxilo, y  $R_{\alpha}$  puede ser también un grupo amino, incluyendo un grupo amino sustituido por alcoholo y por arilo cuando  $R_1$  y  $R_2$  forman conjuntamente un oxígeno de carbonilo y  $R_3$  es un grupo arilo. Si  $R_3$  es un grupo alcoholo sustituido que tiene la fórmula anteriormente expuesta, el compuesto acetilénico puede ser  
20 denominado un compuesto acetilénico alfa, alfa'-disustituido, ya que ambos átomos de carbono adyacentes al mismo enlace acetilénico contienen, o bien igual o diferente grupo funcional.

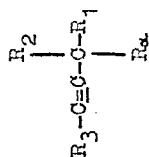


Los compuestos enumerados en la Tabla VIII son ejemplos de compuestos acetilénicos alfa-sustituídos que pueden ser utilizados en los baños galvánicos o de electrodeposición de esta invención.



TABLA VIII

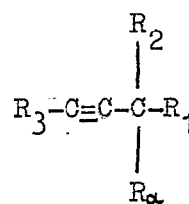
Compuestos acetilénicos  $\alpha$ -sustituídos



Compuesto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
2-butino-1, 4-diol	-H	-H	-CH <sub>2</sub> OH	-OH
1, 4-di-( $\beta$ -hidroxietoxi)-2-butino	-H	-H	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
1, 4-diacetoxi-2-butino	-H	-H	-CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>
3-butino-1, 2-diol	-CH <sub>2</sub> OH	-H	-H	-OH
3-metil-1-butino-3-ol	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH
3-metil-1-pentin-3-ol	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH
2-propin-1-ol	-H	-H	-H	-OH
2, 5-dimetil-1-octen-3-in-5-ol	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>	$  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  -C-CH_2 \\    \\  -H  \end{array}  $	-OH
3-metil-1-nonin-3-ol	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH
2, 4-hexadino-1, 6-diol	-H	-H	-C $\equiv$ CH <sub>3</sub> OH	-OH
1-metoxi-2-propino	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>
3-metoxi-3-metil-4, 6-heptadino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C $\equiv$ CH	-OCH <sub>3</sub>

TABLA VIII

Compuestos acetilénicos  $\alpha$ -sustituídos

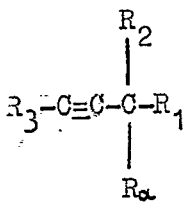


<u>Compuesto</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>
2-butino-1,4-diol	-H	-H
1,4-di-( $\beta$ -hidroxietoxi)-2-butino	-H	-H
1,4-diacetoxi-2-butino	-H	-H
3-butino-1,2-diol	-CH <sub>2</sub> OH	-H
3-metil-1-butino-3-ol	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
3-metil-1-pentin-3-ol	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
2-propin-1-ol	-H	-H
2,5-dimetil-1-octen-3-in-5-ol	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>
3-metil-1-nonin-3-ol	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-CH <sub>3</sub>
2,4-hexadiino-1,6-diol	-H	-H
1-metoxi-2-propino	-H	-H
3-metoxi-3-metil-4,6-heptadiino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>



TABLA VIII

Alcoholes acetilénicos  $\alpha$ -sustituídos



<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub><math>\alpha</math></sub></u>
-H	-H	-CH <sub>2</sub> OH	-OH
-H	-H	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
-H	-H	-CH <sub>2</sub> OCCH <sub>3</sub>	-OCCH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> OH	-H	-H	-OH
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH
-H	-H	-H	-OH
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>	$  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  -C-CH_2 \\    \\  -H  \end{array}  $	-OH
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH
-H	-H	-C $\equiv$ CH <sub>3</sub> OH	-OH
-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C $\equiv$ CH	-OCH <sub>3</sub>



TABLA VIII (continuación)

Compuesto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>α</sub>
3-etoxi-3,5,7-trimetil-1-octino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-formoxi-2-propino	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>
1-acetoxi-2-propino	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>
acetato de 3-metil-1-nonin-3-ilo	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OCH <sub>3</sub>
fenil-propiol-N-fenilamida	$\frac{1}{2}$ -O	$\frac{1}{2}$ -O	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
fenil-propiol-N,N'-dimetilamida	$\frac{1}{2}$ -O	$\frac{1}{2}$ -O	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
acetato de 3-metil-1-butin-3-ilo	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OCH <sub>3</sub>
1-cloro-6-metoxi-2,4-hexadieno	-H	-H	-C≡C-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl
3-cloro-3-metil-4-hexino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Cl
1-bromo-2-propino	-H	-H	-H	-Br
1,2-di-(β-hidroxi-etoxi)-3-butino	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> HOH <sub>2</sub> C	-H	-H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
fenil-propiolamida	$\frac{1}{2}$ -O	$\frac{1}{2}$ -O	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NH <sub>2</sub>

16

TABLA VIII (continuación)

<u>Compuesto</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>
3-etoxi-3,5,7-trimetil-1-octino	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>
1-formoxi-2-propino	-H	-H
1-acetoxi-2-propino	-H	-H
acetato de 3-metil-1-nonin-3-ilo	-C <sub>3</sub> H <sub>13</sub>	-CH <sub>3</sub>
fenil-propiol-N-fenilamida	$\frac{1}{2}=0$	$\frac{1}{2}=0$
fenil-propiol-N,N'-dimetilamida	$\frac{1}{2}=0$	$\frac{1}{2}=0$
acetato de 3-metil-1-butin-3-ilo	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
1-cloro-6-metoxi-2,4-hexadiino	-H	-H
3-cloro-3-metil-4-hexino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
1-bromo-2-propino	-H	-H
1,2-di-(β-hidroxi-etoxi)-3-butino	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> HOH <sub>2</sub> C	-H
fenil-propiolamida	$\frac{1}{2}=0$	$\frac{1}{2}=0$

16



continuación)

<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>α</sub></u>
-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	-H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
-H	-H	-H	-OCH O
-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub> O
-C <sub>3</sub> H <sub>13</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OCH <sub>3</sub> O
$\frac{1}{2}$ =O	$\frac{1}{2}$ =O	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )H
$\frac{1}{2}$ =O	$\frac{1}{2}$ =O	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-OCH <sub>3</sub> O
-H	-H	-C=C-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-Cl
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Cl
-H	-H	-H	-Br
-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> HOH <sub>2</sub> C	-H	-H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
$\frac{1}{2}$ =O	$\frac{1}{2}$ =O	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NH <sub>2</sub>

6



TABLE VIII (continuación)

Compuesto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
3-(β-hidroxi-γ-cloropropoxi)- 3-metil-4-pentino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ -\text{OCH}_2\text{CHOH} \end{array}$
3-(β-γ-epoxipropoxi)-3-metil- 4-pentino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\   \quad   \\ -\text{OCH}_2 \quad \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$

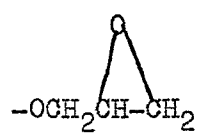
TABLA VIII (continuación)

<u>Compuesto</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>
3-(β-hidroxi-γ-cloropropoxi)- 3-metil-4-pentino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
3-(β-γ-epoxipropoxi)-3-metil- 4-pentino	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>

20.12.1967



continuación)

<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>α</sub></u>
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-H	CH <sub>2</sub> Cl -OCH <sub>2</sub> CHOH
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	 -OCH <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub>



Los compuestos acetilénicos que pueden ser utilizados en la presente invención incluyen los que contienen al menos un radical hidroxilo, tal como 3-metil-1-butino-3-ol, y más preferiblemente los que contienen dos radicales de hidroxilo, por ejemplo el éter beta-hidroxiético del 2-butino-1,4-diol, es decir 1-(beta-hidroxiético)-4-hidroxi-2-butino, y el bis (éter beta-hidroxiético) del 2-butino-1,4-diol, o sea el 1,4-bis(beta-hidroxiético)-2-butino.

5

Los compuestos acetilénicos que pueden ser utilizados en la presente invención incluyen también los compuestos anteriores modificados de modo que incluyen otros sustituyentes, tales como grupos sulfonatos o grupos sulfato. Son típicos de estos compuestos acetilénicos los productos mono- y disulfatados que pueden formarse por reacción del éter beta-hidroxiético del 2-butino-1,4-diol y el ácido sulfámico, o del bis(éter beta-hidroxiético) del 2-butino-1,4-diol y ácido sulfámico.

10

15

Los constituyentes acetilénicos más altamente preferidos de aditivo de niquelado semi-brillante, por ejemplo el bis(éter beta-hidroxiético) del 2-butino-1,4-diol y el éter beta-hidroxiético del 2-butino-1,4-diol, pueden ser caracterizados por ser compatibles con los baños o disoluciones de electrodeposición de níquel brillante. Cuando el aditivo de niquelado semi-brillante de esta invención contiene constituyentes que son compatibles con las disoluciones de deposición electrolítica de níquel brillante, puede obtenerse una capa electrodepositada "doble", sin recurrir a un lavado intermedio.

20

25

Además, los constituyentes acetilénicos más altamente pre-

30



feridos pueden ser solubles en la disolución de deposi-  
ción electrolítica de níquel hasta en la proporción de  
al menos 50 mg/l.

5 Las nuevas composiciones o aditivos de níquelado  
do semi-brillante de esta invención pueden ser utilizados  
preferiblemente en baños de deposición electrolítica de  
níquel mantenidos a un pH electrométrico ácido, tales  
como los de las Tablas I-VII, y típicamente el de la Ta-  
bla I, en proporciones de al menos 0,01 g/l de baño elec-  
10 trolítico, y preferiblemente de 0,01-1,2 g/l. Las concen-  
traciones inferiores pueden dar un afinado apreciable del  
grano, pero los depósitos pueden ser menos brillantes. La  
concentración más preferida puede ser desde 0,02-0,06  
g/l de aditivo en el baño electrolítico. Típicamente,  
15 puede haber presente aditivo combinado en la proporción  
de al menos 0,02 g/l de baño electrolítico o galvánico,  
aditivo que incluye de 0,01 a 1 g/l de aldehído y de  
0,01 a 0,2 g/l de compuesto acetilénico soluble en agua.  
Cuando se emplea un compuesto acetilénico preferido que  
20 contiene radicales hidroxilo, por ejemplo, el éter beta-  
hidroxietílico del 2-butino-1,4-diol y el bis(éter beta-  
hidroxietílico) del 2-butino-1,4-diol, el aditivo puede  
comprender típicamente 0,01-1 g/l, por ejemplo 0,01-0,1  
g/l, de aldehído, y 0,01-0,1 g/l, por ejemplo 0,01-0,05  
25 g/l, del compuesto acetilénico. El pH electrométrico pue-  
de ser, típicamente de 2 a 5, y preferiblemente de 3 a 4.

Una disolución de deposición electrolítica de  
níquel preferida puede ser un baño mixto de sulfato-sul-  
famato mantenido a un pH electrométrico de 4,0 que con-  
30 tiene 150 g/l de sulfato de níquel heptahidratado, 190



g/l de sulfamato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel hexahidratado, 45 g/l de ácido bórico, 0,05 g/l de benzaldehído, y 0,05 g/l del bis(éter beta-hidroxietílico) de 2-butino-1,4-diol.

5                    Los componentes del aditivo pueden ser añadidos a los baños electrolíticos de níquelado en forma de componentes individuales, o pueden ser disueltos para formar disoluciones de reserva independientes por razones de conveniencia, por ejemplo de 20 a 50 g/l de aldehído  
10 en un disolvente orgánico tal como el isopropanol, isopropanol-agua, etc, y de 20 a 50 g/l, por ejemplo 30 g/l., de compuesto acetilénico en un disolvente tal como el agua, isopropanol, isopropanol-agua, etc. Cuando el compuesto acetilénico, típicamente el éter beta-hidroxietílico de 2-butino-1,4-diol o el bis(éter beta-hidroxietílico) de 2-butino-1,4-diol, es disuelto en agua, puede haber presente un compuesto de níquel soluble en agua, preferiblemente sulfato de níquel heptahidratado, en proporción inhibidora del moho que típicamente es de 25-50  
15 g/l, por ejemplo 35 g/l, inhibiendo así la formación de moho en la disolución que contiene el aditivo acetilénico. Otros compuestos de níquel que pueden ser empleados en disolución con el compuesto acetilénico como componentes inhibidores de la formación de moho pueden incluir el  
20 cloruro de níquel hexahidratado y el sulfamato de níquel. Esta disolución puede ser añadida a la disolución electrolítica de níquelado además de cualquier compuesto de níquel que ya esté presente en la misma.

25                    La deposición electrolítica de níquel semi-brillante según esta invención puede ser realizada sumer-  
30



giendo un cátodo metálico de base en un baño de niquelado  
electrolítico tal como se ha expuesto en la Memoria. El  
cátodo puede ser, o bien un ánodo soluble, típicamente  
níquel metálico, o un ánodo insoluble, que típicamente  
5 es plomo. Si se utiliza níquel como ánodo, preferiblemen-  
te es un tipo SD (despolarizado con azufre) de níquel. La  
deposición electrolítica puede llevarse a cabo típicamen-  
te en baños que contienen cloruros durante 10 a 60 minu-  
tos, por ejemplo 30 minutos, a 40-60°C, por ejemplo 50°C,  
10 con agitación mecánica o por aire. La densidad de corrien-  
te del cátodo puede ser típicamente de 2,5-10 amperios  
por decímetro cuadrado (adc), y preferiblemente 5 adc.

Según ciertos aspectos de esta invención, tam-  
bién puede realizarse una deposición electrolítica de  
15 níquel semi-brillante a velocidad media o muy elevada,  
por un procedimiento que comprende hacer pasar una corrien-  
te continua procedente de un ánodo sustancialmente no po-  
larizante, hasta un cátodo metálico, a través de una  
disolución acuosa electrolítica de niquelado que compren-  
de al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar  
20 iones de níquel para depositar níquel electrolíticamente,  
y (a) un aldehído  $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$  soluble en agua, en el que R es

un radical monovalente de hidrocarburo seleccionado del  
grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alca-  
25 rilo, aralcoholo, alquenilo y alquinilo, y (b) un com-  
puesto acetilénico soluble en agua, mantener la densidad  
de corriente del cátodo durante dicha deposición electro-  
lítica en un valor de al menos 10 adc; y mantener una al-  
ta velocidad relativa entre dicha disolución de niquelado

electrolítico y dicho cátodo metálico, para obtener así una capa de níquel semi-brillante depositada rápidamente.

5 Los ánodos sustancialmente no polarizantes que pueden utilizarse preferiblemente en el aspecto de la electrodeposición de muy alta o media velocidad de esta invención, pueden ser preferiblemente ánodos insolubles, tales como el plomo, que tiene muy poca tendencia a polarizarse, incluso a una densidad de corriente muy alta, o ciertos ánodos solubles, tales como el tipo SD, disponible en el comercio, de níquel, que tiene menos tendencia a polarizarse que otros ánodos de níquel solubles, y puede ser utilizado a altas densidades de corriente, por ejemplo a 40 adc. El tipo SD de níquel es un níquel electrolítico que contiene una proporción controlada de azufre en forma de sulfuro de níquel que es insoluble en el baño de niquelado. Cuando se emplea un ánodo insoluble, el baño ha de estar, típicamente, desprovisto de cloruros. Este baño puede repuesto en su contenido de níquel metálico y tener su pH ajustado por adición de un óxido hidróxido alcalino, o carbonato de níquel, preferiblemente en un depósito de regeneración independiente.

10

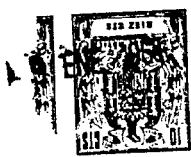
15

20

Así, pues, según este aspecto de la electrodeposición a alta velocidad de la invención, puede usarse una densidad de corriente de más de aproximadamente 10 adc, y preferiblemente de 20 a 60 adc, aunque en la deposición electrolítica del níquel puede utilizarse como corriente de 120 adc o superior, utilizando baños que contienen los nuevos aditivos de la invención. La deposición electrolítica llevada a cabo de esta manera puede permitir la deposición de un espesor predeterminado de níquel semi-brillante, en un tiempo que es incluso hasta el 10% o

25

30



5 menos del tiempo requerido cuando se emplean las condiciones de electrodeposición usadas ordinariamente con ánodos de níquel solubles. De modo típico, la producción de una capa de niquelado semi-brillante de 25 micrones de espesor según este aspecto de la invención, puede requerir 3 minutos, en contraposición a los 30 minutos necesarios en los procedimientos de deposición electrolítica de la técnica anterior.

10 Cuando se desea una electroposición de velocidad media o muy elevada, puede ser mantenida una alta velocidad relativa entre el baño y el cátodo. Típicamente, la alta velocidad relativa entre el baño y el cátodo es mantenida en un valor equivalente a 60-320, por ejemplo 150 cm/segundo. La agitación puede ser producida por vibración (incluyendo la ultrasónica), rotación del cátodo con respecto a la disolución, por bombeo del electrolito a través del sistema y sobre la superficie del cátodo, o por agitación direccional y muy vigorosa del electrolito con agitadores de hélice u otros dispositivos colados adecuadamente, etc.

20 El nuevo procedimiento de esta invención puede permitir el conseguir de 12,5 a 50 micrones, por ejemplo 25 micrones, de una capa de niquelado electrolítico semi-brillante caracterizada por su grano fino, alta ductilidad, elevado brillo, aspecto uniforme, alto poder cubriente, y por su carácter esencialmente desprovisto de azufre.

25 Los baños electrolíticos pueden contener también constituyentes adicionales, tales como agentes humectantes aniónicos, para reducir cualquier tendencia

30

a la picadura por el hidrógeno. En conjunción con la agitación mecánica pueden utilizarse agentes humectantes aniónicos altamente espumantes, tales como el lauril sulfato de sodio; y con la agitación por aire pueden emplearse agentes humectantes aniónicos de baja formación de espuma, tales como los dialcohol sulfosuccinatos de sodio. Aunque corrientemente estos agentes humectantes pueden contener azufre, no puede observarse, inesperadamente, ningún aumento en el contenido de azufre de los depósitos cuando son utilizados con los aditivos de esta invención. Los agentes humectantes pueden estar presentes, típicamente, en proporciones de 0,1 a 1 g/l de disolución o baño de electrodeposición.

Una característica adicional de esta invención es que la nueva composición de aditivo de níquelado semi-brillante puede ser utilizada en combinación con otros aditivos de níquelado semi-brillante, aumentando y prolongando las favorables características dadas por estos otros aditivos. Ejemplos típicos de estos otros aditivos que pueden tener sus características aumentadas son el hidrato de cloral, formaldehído, cumarina y derivados de cumarina, tales como las oximegasulfo-hidrocarburo-di-il cumarinas, por ejemplo, potasio 7-oximegasulfo-propil cumarina. Así, un depósito de níquel semibrillante obtenido a partir de un baño electrolítico de sulfamato que tiene un pH electrométrico de 4,0, y que contiene 375 g/l de sulfamato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel, 45 g/l de ácido bórico y 0,8 g/l de potasio 7-oximegasulfo-propil cumarina, en 10 minutos, a 6 adc y 60°C, puede caracterizarse por ser de espesor altamente uniforme, de grano muy fino,



5 de bajo esfuerzo de tracción, y muy dúctil. Estas características pueden ser mejoradas aún más si se añaden al baño electrolítico de sulfamato aproximadamente 0,015 g/l de bis(éter beta-hidroxi-etílico) de 2-butino-1,4-diol, y 0,25 g/l de aldehído, por ejemplo un aldehído aromático, y típicamente benzaldehído.

10 Las oximegasulfhidrocarburo-di-il cumarinas tales como las expuestas anteriormente pueden ser preparadas haciendo reaccionar en una dispersión en un disolvente, por ejemplo, una hidroxi cumarina, un compuesto de la fórmula MOH en la que M es un metal, y una sulfona de hidrocarburo, o haciendo reaccionar una hidroxicumarina con una sal de un hidroxi-hidrocarburo-di-il sulfonato, tal como el isetionato de sodio.

15 En los siguientes ejemplos ilustrativos se exponen baños de níquelado electrolítico que contienen el nuevo aditivo de esta invención, y procedimientos de deposición electrolítica en los que se emplean estos baños.

20

#### EJEMPLO 1

Puede ser preparado un litro del siguiente baño de Watts-sulfamato:

25	Sulfato de níquel heptahidratado	150 g/l
	Sulfamato de níquel	190 g/l
	Cloruro de níquel hexahidratado	45 g/l
	Acido bórico	45 g/l
	pH electrométrico	4,0
	Agua hasta completar 1 litro.	



El baño puede ser controlado a 60°C termostáticamente, y agitado por aire. En el baño puede ser colocado un único ánodo de níquel SD enfundado en tela de algodón. Después, una banda de latón muy pulida, de 20 cm x 2,5 cm x 0,08 cm, plegada en ángulos de 45°, puede ser limpiada y sumergida como cátodo en el baño, excepto los 2,5 cm superiores.

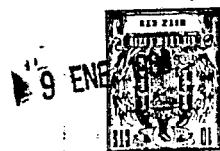
En un experimento de control, puede hacerse pasar una corriente de 5 amperios a través del baño, a 60°C durante 30 minutos, para obtener un depósito mate, granulado y no uniforme.

En la práctica de la invención, pueden añadirse y mezclarse en el baño 0,05 gramos de piperonal y 0,05 gramos del bis(éter beta-hidroxietílico) de 2-butino-1,4-diol, y puede ser repetido el ensayo de deposición electrolítica. Esta vez puede obtenerse un depósito de grano fino muy bonito, muy dúctil, de alto brillo y aspecto muy uniforme. Este depósito puede caracterizarse también por ser de esfuerzo de tracción relativamente bajo, y por estar sustancialmente desprovisto de azufre (es decir, que contiene menos de 0,008% de azufre en peso).

EJEMPLO 2

Puede ser preparado 1 litro del siguiente baño de Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado	300 g/l
Cloruro de níquel hexahidratado	45 g/l



Acido bórico 45 g/l  
pH electrométrico 3,8  
Agua hasta completar 1 litro

5 El baño puede ser controlado termostáticamente a 55°C, y agitado por aire. 0,05 gramos de piperonal y 0,05 gramos del éter beta-hidroxietílico de 2-butino-1,4-diol pueden ser mezclados en el baño, y puede ser llevada a cabo una deposición electrolítica con una corriente de 5 amperios, a 55°C y durante 30 minutos, 10 empleando un ánodo de níquel SD enfundado y un cátodo formado de una banda de latón muy pulido, doblada en ángulos de 45°C. Puede observarse que el depósito obtenido es de grano fino, muy dúctil, de alto brillo, aspecto muy uniforme, de esfuerzo de tracción relativamente 15 bajo, y sustancialmente desprovisto de azufre.

Pueden obtenerse resultados similares utilizando 0,020 g/l de 3-metil-1-butino-3-ol, ó 0,020 g/l de metilbutinoxí etanol, en lugar del 2-butino-1,4-diol.

### EJEMPLO 3

20 Puede prepararse un litro del siguiente baño de sulfamato:

Sulfamato de níquel 375 g/l  
Cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l  
Acido bórico 45 g/l  
25 pH electrométrico 4,0  
Agua hasta 1 litro.

El baño puede ser controlado termostáticamente



5 a 55°C. Pueden añadirse al baño 0,2 gramos de potasio 7-oxiomegasulfo-propil cumarina, y puede ser llevada a cabo la deposición electrolítica con una corriente de 5 amperios, a 55°C y durante 30 minutos, utilizando un ánodo de níquel SD enfundado y un cátodo en forma de banda de latón altamente pulida, doblada en ángulos de 45°. El depósito obtenido puede ser de grano muy fino, de espesor uniforme, muy dúctil, y brillante con sólo una ligera turbidez.

10 El experimento anterior puede ser repetido con la adición también de 0,03 g/l del bis(éter beta-hidroxiético) del 2-butino-1,4-diol y 0,05 g/l de piperonal al baño. Las características del depósito obtenido son aumentadas y mejoradas con respecto a las características del depósito producido en la primera parte del ejemplo. Así, puede observarse que este último depósito producido es de grano incluso más fino, más dúctil, de espesor todavía muy uniforme, y brillante y con una baja tensión de tracción.

20 Resultados mejorados similares pueden obtenerse utilizando 0,05 de benzaldehído ó 0,05 g/l de cinaldehído, en lugar del piperonal.

EJEMPLO 4

25 Puede ser preparado 1 litro del siguiente baño Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado	375g/l
Cloruro de níquel hexahidratado	7,5 g/l



Acido bórico 45 g/l  
pH electrométrico 4,0  
Agua hasta completar 1 litro.

5 El baño puede ser controlado a 54°C termostáticamente, y agitado mecánicamente con agitadores de hélice. Pueden añadirse y mezclarse en el baño 0,05 gramos de piperonal, 0,2 gramos de fenil propiolamida, 0,2 gramos del producto de reacción disulfatado del bis(éter beta-hidroxietílico) de 2-butino-1,4-diol y el ácido sulfámico, y 0,5 g/l de agente humectante de lauril sulfato de sodio, y puede llevarse a cabo una deposición electro-  
10 lítica con una corriente de 2,5 amperios, a 54°C y durante 30 minutos, utilizando un ánodo de níquel SD enfundado y una empuñadura moldeado entre matrices a base de cinz y recubierto electrolíticamente con cobre, que  
15 tiene un área superficial de aproximadamente 160 cm<sup>2</sup>, que puede ser rayado con una sola pasada de un papel de esmeril del cero de 1,2 cm. de anchura. En un período de 15 minutos puede obtenerse un depósito semi-brillante  
20 de lustre notablemente alto y tamaño fino de grano, y que tiene la franja arañada virtualmente rellena por completo.

#### EJEMPLO 5

25 Puede ser preparado 1 litro del siguiente baño de Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l  
Cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l



Acido bórico 45 g/l  
pH electrométrico 4,0  
Agua, hasta 1 litro.

5 El baño puede ser controlado termostáticamente a 66°C, y agitado mecánicamente con agitadores de hélice. Al baño pueden añadirse 0,5 gramos de un agente humectante muy espumante, lauril sulfato de sodio. Después pueden añadirse al baño 0,1 gramos de fenil propiolamina, y puede llevarse a cabo una deposición electrolítica  
10 con una densidad de corriente de 5 adc, a 60°C y durante 30 minutos, utilizando un ánodo de níquel SD enfundado, y un cátodo de latón en forma de banda, altamente pulido, plegado en ángulos de 45°. El depósito obtenido puede ser de buena calidad, semi-brillante y de grano bastante fino, pero no bastante adecuado en cuanto al tamaño del grano para permitir la aparición de brillo rápidamente por niquelado brillante.

15 El experimento anterior puede ser repetido con la adición posterior al baño de 0,05 g/l de piperonal.  
20 El depósito obtenido es mucho mejor, y puede caracterizarse por ser de grano más fino, de espesor uniforme, dúctil, de aspecto uniforme, de tensión de tracción relativamente baja, y sustancialmente desprovisto de azufre. Además, el depósito puede permitir la rápida aparición  
25 de brillo por medio de un niquelado brillante.



### EJEMPLO 6

Puede ser preparado 1 litro del siguiente baño de Watts:

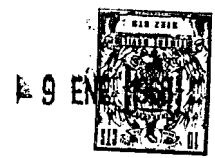
5	Sulfato de níquel heptahidratado	300 g/l
	Cloruro de níquel hexahidratado	45 g/l
	Acido bórico	45 g/l
	pH electrométrico	3,8
	Agua, hasta completar 1 litro.	

10 El baño puede ser controlado termostáticamente a 55°C y agitado por aire. Pueden ser mezclados y añadidos al baño 0,05 gramos de benzaldehido y 0,05 gramos del éter beta-hidroxietílico de 2-butino-1,4-diol, y ser  
15 llevado a cabo un niquelado electrolítico con una corriente de 5 amperios, a 55°C y durante 30 minutos, utilizando un ánodo de níquel SD enfundado, y un cátodo en forma de banda, de latón altamente pulido, plegado en ángulos de 45°. Puede observarse que el depósito obtenido es de grano muy fino, muy dúctil, de elevado brillo, aspecto muy  
20 uniforme, de tensión de tracción relativamente baja, y sustancialmente desprovisto de azufre.

Pueden obtenerse resultados similares empleando 0,020 g/l de 3-metil-1-butino-3-ol, ó 0,020 g/l de metilbutinoxi etanol, en lugar del 2-butino-1,4-diol.

### EJEMPLO 7

En este ejemplo se empleó una mezcla de dos



aldehidos diferentes.

Puede ser preparado 1 litro del siguiente baño de Watts:

	Sulfato de níquel heptahidratado	300 g/l
5	Cloruro de níquel hexahidratado	45 g/l
	Acido bórico	45 g/l
	pH electrométrico	3,8
	Agua, hasta 1 litro.	

10 El baño puede ser controlado termostáticamente a 55°C y ser agitado por aire. Pueden añadirse al baño 0,025 g/l de piperonal, 0,025 g/l de benzaldehido y 0,05 gramos del éter beta-hidroxietílico de 2-butino-1,4-diol, y puede ser llevada a cabo una electrodeposición con una corriente de 5 amperios, a 55°C y durante 30 minutos, empleando un ánodo de níquel SD enfundado y un cátodo en forma de una banda de latón muy pulida, plegada en ángulos de 45°. Puede observarse que el depósito obtenido es de grano fino, muy dúctil, de alto brillo, aspecto muy uniforme, de tensión de tracción relativamente baja, y sustancialmente desprovisto de azufre.

15 Pueden obtenerse resultados similares empleando 0,020 g/l de metilbutinoxi etanol (el aducto obtenido haciendo reaccionar 1-metil-1-butino-3-ol con 1,8-2,0 moles de óxido de etileno), en lugar del 2-butino-1,4-diol en el Ejemplo 7.

25 Aunque esta invención ha sido ilustrada con referencia a ejemplos específicos, para los expertos en la técnica serán evidentes numerosos cambios y modificaciones de la misma que están claramente comprendidos en en el objeto de la invención.

30



5

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 28 de Octubre de 1966, bajo el Nº 590.187, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

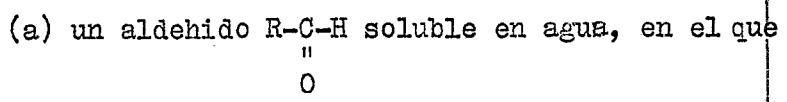
10

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:

15

1.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semi-brillante, que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo hasta un cátodo metálico a través de una disolución acuosa y ácida de níquelado electrolítico, que contiene un compuesto de níquel que proporciona iones de níquel para depositar electrolíticamente níquel, y que comprende, como aditivo de níquelado semi-brillante:

20



R es un radical monovalente de hidrocarburo seleccionado del grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo, alquenilo y alquinilo, y (b) un compuesto acetilénico soluble en agua.

25

2.- Un procedimiento para depositar electrolí-



5 tímicamente una capa de níquel semi-brillante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de aldehído soluble en agua y dicho compuesto acetilénico soluble en agua, son, cada uno de ellos, soluble en dicha disolución o baño en una proporción de al menos 10 mg/l.

10 3.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semi-brillante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho aditivo de níquelado semi-brillante incluye 0,01-1 g/l de dicho compuesto de aldehído soluble en agua, y 0,01-0,2 g/l de dicho compuesto acetilénico soluble en agua.

15 4.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semi-brillante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que en dicha disolución de deposición electrolítica de níquel hay presente un aditivo de níquelado semi-brillante de oximegasulfo-hidrocarburo-di-il cúmarina.

20 5.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semi-brillante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de aldehído soluble en agua es un aldehído aromático soluble en una proporción de al menos 10 mg/l.

25 6.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semi-brillante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de aldehído soluble en agua es soluble en una proporción de al menos 10 mg/l.

30 7.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semi-brillante según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de aldehído soluble en agua es soluble en una proporción de al menos 10 mg/l.



5 ticamente una capa de níquel semibrillante, que comprende hacer pasar una corriente continua procedente de un ánodo sustancialmente no polarizante hasta un cátodo metálico, a través de una disolución acuosa de níquel electrolítico que incluye al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar iones de níquel para electrodepositar níquel, y que incluye, como aditivo de níquelado semi-brillante, (a) un compuesto de aldehído aromático soluble en la proporción de al menos 10 mg/l en dicha solución, y  
10 (b) un compuesto acetilénico soluble en dicha solución en una proporción de al menos 10 mg/l.

8.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente una capa de níquel semibrillante.

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

La presente Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

30.1.69

A.A.B.