

340930

P.- 37.512

M & T Case 650 Spain

21 MAR 1968

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO DE DEPOSICION ELECTROLITICA DE UN DEPOSITO DE NIQUEL SEMI-BRILLANTE" (Clase Internacional C23b).

14.3.58



5                    Extracto de la descripción.- Se obtiene un níquelado semibrillante haciendo pasar corriente desde un ánodo a un cátodo metálico en una solución acuosa de níquelado que contiene, en calidad de aditivos semibrillantes cooperantes, un aldehído aromático en combinación con un aldehído alifático.

10                   Este invento se refiere a la deposición electro-  
lítica de níquel. Más particularmente, este invento se refiere a la deposición electrolítica de níquel semibrillante que está caracterizada por una estructura de grano uniformemente fino y por excelente ductilidad.

15                   Tal como es conocido para los técnicos en la materia, el níquel semibrillante puede ser depositado como capa subyacente para el níquel brillante. En el trabajo comercial se han observado numerosos defectos y limitaciones de tales depósitos. Así, la acumulación de productos de descomposición puede afectar de manera desfavorable a la ductilidad; el tamaño no uniforme de grano del depósito puede dar como resultado la necesidad de un depósito de níquel brillante más grueso con el fin de obtener el máximo brillo sobre todas las zonas recubiertas importantes. Además, la formación de productos resinosos o poliméricos que resultan de la descomposición de los aditivos puede provocar un cierto número de defectos superficiales.

25                   Un objeto de este invento es el de crear un nuevo procedimiento para depositar electrolíticamente un níquelado semibrillante. Un objeto adicional de este invento es el de crear un nuevo procedimiento y una nueva composición útiles para la preparación de un níquelado semibrillante. Otros objetos resultarán evidentes para los técnicos.



21

cos en la materia después de la inspección de la siguiente descripción detallada del invento.

5 De acuerdo con ciertos aspectos suyos, el nuevo procedimiento de este invento para depositar electrolíticamente un niquelado semibrillante sobre un metal de base puede comprender hacer pasar corriente desde un ánodo a un cátodo metálico en una solución de niquelado ácida acuosa que contiene al menos un compuesto de níquel que proporciona iones níquel para depositar electrolíticamente níquel, y que incluye en calidad de aditivos semibrillantes cooperantes, un aldehído aromático en combinación con un aldehído alifático en dicha solución de niquelado acuosa ácida.

10 El metal de base sobre el cual se pueden aplicar los depósitos semibrillantes de este invento puede incluir metales férreos tales como acero; cobre, incluyendo sus aleaciones tales como latón, bronce etc.; zinc, particularmente en la forma de piezas moldeadas en troquel que pueden llevar un recubrimiento de cobre; delgados recubrimientos metálicos, por ejemplo de plata o de cobre sobre un artículo conductor o no conductor, que pueden ser aplicados por técnicas químicas de reducción (tales como el recubrimiento no electrolítico con metales).

15 Los nuevos baños de este invento pueden incluir típicamente baños del tipo de Watts, baños del tipo de sulfamato, baños mixtos del tipo de Watts y de sulfamato, baños de sulfato libres de cloruro, baños de sulfamato libres de cloruro, baños mixtos de sulfato y sulfamato libres de cloruro, etc.

20 Un baño típico de Watts que se puede utilizar en



la práctica de este invento puede incluir los siguientes componentes en solución acuosa, estando todos los valores en gramos por litro (g/l) excepto el pH que es electrométrico.

5

TABLA I

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

Un baño típico del tipo de sulfamato que se puede utilizar en la práctica de este invento puede incluir los siguientes componentes:

15

Tabla II

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

Un baño típico del tipo mixto de Watts y de sulfamato que se puede utilizar en la práctica del invento puede incluir los siguientes componentes:

25

30

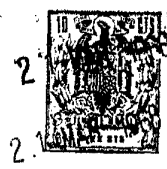


TABLA III

Componente	<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

5

10

Un baño típico del tipo de fluoroborato que se puede utilizar en la práctica del invento puede incluir los siguientes componentes:

TABLA IV

Componente	<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

15

20

Un baño típico de sulfato libre de cloruro que se puede utilizar en la práctica del invento puede incluir los siguientes componentes:

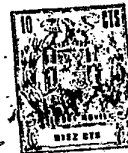
TABLA V

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

25

30

Un baño típico del tipo de sulfamato libre de cloruro que se puede utilizar en la práctica del invento



puede incluir los siguientes componentes:

TABLA VI

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

Un baño típico mixto de sulfato y sulfamato libre de cloruro que se puede utilizar en la práctica del invento puede incluir los siguientes componentes:

TABLA VII

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

Resultará evidente que los anteriores baños pueden contener compuestos en cantidades que caigan fuera de los mínimos y máximos preferidos indicados, pero el funcionamiento más satisfactorio y rentable se puede realizar normalmente cuando los compuestos están presentes en los baños en las cantidades indicadas.

De acuerdo con una realización específica de este invento pueden estar presentes en los baños de niquelado, en calidad de aditivo semibrillante, un aldehído aromático y un aldehído alifático. Esta composición aditiva puede cooperar o ser compatible con el baño de niquelado.

Un aldehído aromático está definido como un com-



puesto que contiene un grupo aldehído y un núcleo bencénico en la molécula.

5 El núcleo bencénico del aldehído aromático puede estar sustituido adicionalmente por estructuras anulares que pueden estar condensadas en posiciones de carbonos adyacentes en el núcleo bencénico. Estas estructuras anulares condensadas pueden ser carbocíclicas o heterocíclicas. Así, los aldehídos aromáticos típicos de estos tipos pueden incluir, por ejemplo, 1-naftaldehído, 2-naftaldehído, para-ciclohexilbenzaldehído, piperonal, etc.

10 Los aldehídos aromáticos preferidos pueden ser: Cinamaldehído, piperonal (también conocido como heliotropina) incluyendo piperonales sustituidos en que los sustituyentes están unidos directamente a átomos de carbono del núcleo aromático; y benzaldehído o benzaldehídos sustituidos en

15 que los sustituyentes están unidos directamente a los átomos de carbono del núcleo bencénico.

20 El núcleo bencénico de los aldehídos aromáticos o los anillos que están condensados con el núcleo bencénico, cuando están presentes, pueden llevar además sustituyentes inertes no reactivos o solubilizantes incluyendo grupos hidrocarbonados, grupos éter, grupos carboxi, grupos éster, grupos que contienen hidroxilo, halógenos, etc.

25 Radicales hidrocarbonados típicos que pueden estar presentes en el compuesto de aldehído aromático pueden incluir radicales alcohilo, alquénilo, cicloalcohilo, aralcohilo, arilo y alcohilarilo, incluyendo dichos radicales cuando están sustituidos de forma inerte. Cuando el radical hidrocarbonado es alcohilo, puede ser típicamente alcohilo de cadena recta o alcohilo ramificado, incluyendo me-

30

21 MAR



tilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, n-amilo, neopentilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilo, octadecilo, etc. Los alcoholes preferidos incluyen alcoholes inferiores, es decir que tienen menos de aproximadamente 8 átomos de carbono, a saber octilos e inferiores. Cuando el radical hidrocarbonado es alquenoilo, puede ser típicamente vinilo, alilo, 1-propenoilo, metilo, buten-1-ilo, buten-2-ilo, buten-3-ilo, etc. Cuando el radical hidrocarbonado es cicloalcoholo, puede ser típicamente ciclopentilo, ciclohexilo, etc. Cuando el radical hidrocarbonado es aralcoholo, puede ser típicamente ciclopentilo, ciclohexilo, etc. Cuando el radical hidrocarbonado es aralcoholo, puede ser típicamente bencilo, beta-feniletilo, gamma-fenilpropilo, beta-fenilpropilo, etc. Cuando el radical hidrocarbonado es arilo, puede ser típicamente fenilo, naftilo, etc. Cuando el radical hidrocarbonado es alcohilarilo puede ser típicamente toliilo, xililo, para-etilfenilo, etc. El sustituyente de radical hidrocarbonado puede estar también sustituido de forma inerte, por ejemplo puede llevar un sustituyente no reactivo tal como alcoholo, arilo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcohilarilo, alquenoilo, éter, éster, etc. Alcoholes sustituidos típicos incluyen 2-etoxietilo, carboetoximetilo, etc. Alquenoilos sustituidos incluyen gamma-fenilpropenoilo, etc. Cicloalcoholes sustituidos incluyen 4-metilciclohexilo, etc. Arilos sustituidos de forma inerte incluyen clorofenilo, anisilo, bifenilo, etc. Aralcoholes sustituidos de forma inerte incluyen para-fenilbencilo, para-metilbencilo, etc.

El grupo aldehído -CHO del aldehído aromático



puede estar unido directamente al anillo bencénico, tal como en el benzaldehido; o puede estar situado en cualquier lugar de la molécula del aldehido aromático tal como en el cinamaldehido.

5 Aldehidos aromáticos típicos pueden incluir piperonal; benzaldehido; ort-hidroxibenzaldehido; para-hidroxibenzaldehido; vainillina (es decir 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido); isovainillina (es decir 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido); veratraldehido (es decir 3,4-dimetoxibenzaldehido); vainillin etil eter ( es decir 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehido); orto-metoxibenzaldehido; para-metoxibenzaldehido; 2,3-metoxibenzaldehido; orto-ftaldehido; meta-ftaldehido; y tereftaldehido. Aldehidos preferidos de este tipo pueden ser otro-metoxibenzaldehido; veratraldehido; piperonal; vainillina; y benzaldehido.

10

15

Otros aldehidos típicos pueden incluir fenilacetalddehido; 2-fenil-propionaldehido; 3-fenilpropionaldehido; 2-fenilbutiraldehido; 3-fenilbutiraldehido; 4-fenilbutiraldehido; y cinamaldehido. Un aldehido preferido de este tipo puede ser cinamaldehido.

20

Constituyentes muy preferidos del aditivo semi-brillante antes descrito pueden ser los aldehidos aromáticos y particularmente el benzaldehido; aldehidos aromáticos sustituidos por al menos un grupo solubilizante, por ejemplo orto-hidroxibenzaldehido; para-hidroxibenzaldehido; vainillina (es decir -4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido); isovainillina (es decir 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido); veratraldehido (es decir 3,4-dimetoxibenzaldehido); vainillin etil eter (es decir 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehido); orto-metoxibenzaldehido; para-metoxibenzaldehido; 2,3-di-

25

30



5 me toxibenzaldehído; orto-ftaldehído; y tereftaldehído; aldehídos aromáticos en los que un núcleo bencénico está condensado en posiciones adyacentes con un anillo carbocíclico, por ejemplo 2-hidroxi-1-naftaldehído; 1-hidroxi-4-naftaldehído; 1-metoxi-4-naftaldehído; nafto-di-aldehído-1,2; naftaldehído-2,4; 1-hidroxi-2-naftaldehído; 1-metoxi-2-naftaldehído; 1-hidroxi-3-naftaldehído; 1-metoxi-8-naftaldehído; 2-metoxi-8-naftaldehído; 3-metoxi-8-naftaldehído; 4-metoxi-8-naftaldehído; y aldehídos aromáticos en los que un núcleo bencénico está condensado en posiciones adyacentes con un grupo heterocíclico, por ejemplo un grupo dióximetileno, tal como en piperonal. Los tipos anteriores de aldehídos muy preferidos pueden llevar también sustituyentes inertes o no reactivos tales como halógeno.

20

15

Los constituyentes maximamente preferidos del aditivo semibrillante de los tipos antes descritos pueden ser los que son compatibles con soluciones de niquelado brillante. Cuando se emplean aditivos semibrillantes compatibles con soluciones de niquelado brillante, se puede obtener un niquelado "duplex" incluyendo un recubrimiento de níquel brillante depositado encima del recubrimiento de níquel semibrillante obtenido de acuerdo con el procedimiento de este invento, sin recurrir a un enjuagado intermedio. Constituyentes de aldehído aromático típicos que son compatibles con soluciones de niquelado brillante incluyen piperonal, benzaldehído, tereftaldehído, etc.

20

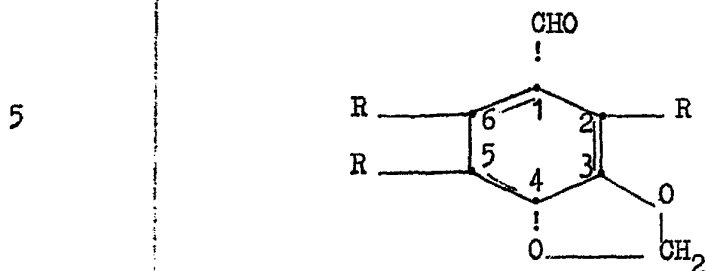
25

Cuando el aldehído aromático, que se utiliza en combinación con un aldehído alifático como composición aditiva para baños de niquelado semibrillante, es piperonal

30



o un derivado de piperonal, el aldehído aromático puede estar caracterizado por la siguiente fórmula:



10 en que R puede ser hidrógeno o un sustituyente inerte o no reactivo. Los aditivos de piperonal que se pueden utilizar de acuerdo con este invento incluyen el piperonal propiamente dicho, o derivados de piperonal en que el anillo de piperonal lleva sustituyentes inertes o no reactivos en cualquiera de las posiciones 2, 5 ó 6 en el núcleo aromático. Además, el anillo heterocíclico que está

15 unido al núcleo de piperonal puede llevar uno o dos grupos alcohilo inferiores de 1 a 4 átomos de carbono. Sustituyentes inertes o no reactivos típicos que pueden estar unidos al núcleo aromático incluyen hidrógeno, alcohilo,

20 arilo, cicloalcohilo, aralcohilo, alcohilarilo, alquenilo, éter halógeno, éster etc. Sustituyentes específicos típicos pueden ser metilo, etilo, propilo, fenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, tolilo, vinilo, propenilo, etoxi, cloro, bromo, carboetoxi, etc. El aditivo de piperonal

25 preferido puede ser piperonal propiamente dicho. El aditivo de piperonal puede ser particularmente útil para contribuir a la igualación o nivelación, a afinar el tamaño de grano, a activar la ductilidad y a reducir los esfuerzos de tracción.

30

Se pueden obtener excelentes depósitos semibri-



2

llantes cuando el aditivo de aldehído aromático se utiliza en combinación con un aldehído alifático. El aldehído alifático puede ser uno en el que el grupo aldehído -CHO está sobre una molécula que puede derivarse de un hidrocarburo alifático, y puede ser un radical hidrocarbonado seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en alcoholo, alquénilo, cicloalcoholo, incluyendo dichos radicales cuando están sustituidos de forma inerte. Cuando R es alcoholo, puede ser típicamente alcoholo de cadena recta o alcoholo de cadena ramificada, incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, n-amilo, neopentilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilos, octadecilos, etc. Alcoholes preferidos incluyen alcoholes inferiores es decir que tienen menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, a saber octilos e inferiores. Cuando R es alquénilo, puede ser típicamente vinilo, alilo, 1-propenilo, metililo, buten-1-ilo, buten-2-ilo, buten-3-ilo, penten-1-ilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, decenilo, dodecenilo, tetradecenilo, octadecenilo etc. Cuando R es cicloalcoholo, puede ser típicamente ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc. R puede estar sustituido de forma inerte, por ejemplo puede llevar un sustituyente no reactivo tal como alcoholo, cicloalcoholo, alquénilo, éter, halógeno, éster etc. Alcoholes sustituidos típicos incluyen 3-cloropropilo, 2-etoxietilo, carboetoximetilo, etc. Alquénilos sustituidos incluyen 4-clorobutilo, cloroalilo, etc. Cicloalcoholes sustituidos incluyen 4-metilciclohexilo, 4-clorociclohexilo etc.



Aldehidos alifáticos típicos pueden incluir formaldehído (incluyendo paraformaldehído), acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, hexilaldehído etc. Otros aldehidos alifáticos típicos pueden incluir cloral (es decir tricloraacetaldéhidó), hidrato de cloral, bromal (es decir tribromoacetaldéhidó), hidrato de bromal, etc. El aldehído alifático preferido puede incluir formaldehído, cloral hidrato de cloral, bromal, e hidrato de bromal.

La combinación de aldehído aromático y aldehído alifático puede ser particularmente útil para acrecentar la uniformidad y favorecer la igualación de los depósitos de níquel semibrillantes. El aldehído alifático que se emplea en combinación con el aldehído aromático puede estar combinado con el aldehído aromático en forma del compuesto puro, en forma de una solución acuosa del aldehído alifático, o en forma de compuestos que desprenden el aldehído alifático, por ejemplo formaldehído, bajo las condiciones de la operación de níquelado semibrillante, Por ejemplo, el hidrato de cloral puede ser utilizado en combinación con un aldehído aromático tal como benzaldehído, piperonal, o derivados de piperonal; o se pueden emplear polímeros de formaldehído tales como paraformaldehído en combinación con aldehidos aromáticos tales como los que se describen aquí.

Los aldehidos aromáticos y aldehidos alifáticos preferidos que se pueden emplear pueden ser aquellos que son solubles en agua, es decir solubles en la solución de níquelado (a la temperatura de trabajo) en cantidad eficaz, típicamente al menos con aproximadamente 0,01 g/l de aldehído.



Las nuevas composiciones o aditivos semibrillantes de este invento pueden utilizarse preferiblemente en baños de niquelado mantenidos en un pH electrométrico ácido, tales como los de las tablas I a VII, típicamente el baño de la tabla I, cada uno en cantidades de al menos 0,01 g/l de baño de recubrimiento, preferiblemente 0,01 a 0,20 g/l. Concentraciones menores pueden proporcionar una apreciable afinación del grano. La concentración más preferida puede ser de 0,02 a 0,06 g/l de aditivo en el baño de recubrimiento.

Típicamente, puede estar presente un aditivo combinado en la cantidad de 0,02 a 0,2 g/l, preferiblemente de al menos 0,05 g/l, y típicamente de 0,1 g/l de baño de recubrimiento, el cual aditivo combinado incluye 0,025 a 0,1 g/l, mejor 0,050 g/l de aldehído aromático y 0,025 a 0,1 g/l, mejor 0,050 g/l de formaldehído. El pH electrométrico puede ser típicamente de 2 a 4 y preferiblemente de 3 a 4.

Una característica particular de los nuevos baños de níquel semibrillante del invento consiste en que los aldehídos, particularmente los aldehídos alifáticos, pueden durar un período de tiempo relativamente largo incluso cuando el baño de níquel semibrillante es sometido a vigorosa agitación con aire. Así, los baños de níquel semibrillante preparados de acuerdo con el presente invento pueden ser repuestos para compensar el consumo de aditivo con menos frecuencia que otras composiciones de niquelado semibrillante. Además, la utilización del nuevo aditivo de níquel semibrillante puede dar como resultado una cubrición relativamente buena con bajas densidades de corriente.



Una solución preferida de niquelado puede ser un baño mixto de sulfato y sulfamato que es mantenido a un pH electrométrico de aproximadamente 4,0 y que puede contener 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 de formaldehído. En esta composición, el piperonal puede sustituir al benzaldehído. Así, se puede utilizar en el baño de sulfato y sulfamato una mezcla de 0,05 g/l de piperonal o de un derivado de piperonal en combinación con 0,05 g/l de formaldehído.

Los componentes aditivos pueden ser añadidos a los baños de niquelado en forma de componentes individuales o pueden ser disueltos para formar soluciones de reserva separadas para utilizar a conveniencia. Ejemplos de dichas soluciones de reserva pueden contener 20 a 50 g/l de un aldehído aromático en un disolvente orgánico tal como isopropanol, o isopropano y agua. Se pueden emplear soluciones apropiadas de formaldehído (soluciones acuosas al 35-40% en peso de formaldehído, o diluciones acuosas apropiadas del mismo), o soluciones de paraformaldehído en disolventes tales como agua, isopropanol, isopropanol y agua, etc.

El niquelado semibrillante de acuerdo con este invento puede efectuarse sumergiendo un cátodo de metal de base en un baño de niquelado tal como se describe anteriormente. El ánodo puede ser un ánodo soluble, típicamente níquel metálico o un ánodo insoluble, típicamente plomo. Si se utiliza níquel como ánodo, es preferiblemente del tipo de níquel despolarizado con azufre (DA). El re-



21

5 cubrimiento puede efectuarse de manera típica en baños que contienen cloruro durante aproximadamente 10 a 60 minutos, a 40-60°C, mejor 50°C, con agitación mecánica o con aire, prefiriéndose la última. La densidad de corriente en el cátodo puede ser típicamente de 2,5 a 10 amperios por decímetro cuadrado, preferiblemente 5 amperios por decímetro cuadrado.

10 De acuerdo con ciertos aspectos de este invento, la deposición a velocidad media y muy alta de níquel semi-brillante puede efectuarse también por un procedimiento que comprende hacer pasar corriente continua desde un ánodo a un cátodo metálico a través de una solución de níquelado acuosa que incluye al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar iones níquel para depositar electro-  
15 líticamente níquel, un aldehído aromático, y un aldehído alifático, mantener la densidad de corriente del cátodo durante dicho recubrimiento en un nivel de al menos 10 amperios por decímetro cuadrado; y mantener una alta velocidad relativa entre dicha solución de níquelado y dicho  
20 cátodo metálico para obtener de esta manera un níquelado semibrillante rápidamente depositado.

25 Los ánodos sustancialmente no polarizantes que se pueden utilizar preferiblemente, en el modo de recubrimiento electrolítico de velocidad muy alta o media de este invento, pueden ser preferiblemente ánodos insolubles, tales como plomo que tienen muy poca tendencia a polarizarse, incluso con muy alta densidad de corriente, o ciertos ánodos solubles, tales como el tipo de níquel DA comercialmente disponible que tiene menos tendencia a polarizarse que otros ánodos de níquel solubles y puede ser utili-  
30



2

zado con densidades de corriente relativamente altas, por ejemplo hasta de 40 amperios por decímetro cuadrado. El tipo de níquel DA es un níquel electrolítico que contiene una cantidad controlada de azufre en forma de sulfuro de níquel, que es insoluble en el baño de níquel. Cuando se utiliza un ánodo insoluble, el baño deberá estar típicamente libre de cloruro. Dicho baño puede ser repuesto en cuando a su contenido de metal níquel, y tener ajustado su pH por la adición de un óxido o hidróxido alcalino, o carbonato de níquel, preferiblemente en un depósito regenerador separado.

Así, de acuerdo con este modo de recubrimiento de alta velocidad del invento, se puede utilizar una densidad de corriente mayor de aproximadamente 10 amperios por decímetro cuadrado, y preferiblemente de 20 a 60 amperios por decímetro cuadrado, aunque se puede aplicar una densidad de corriente de 120 amperios por decímetro cuadrado o superior durante la deposición electrolítica de níquel, utilizando baños que contienen los nuevos aditivos del invento. El recubrimiento efectuado de esta manera puede permitir la deposición de un espesor previamente determinado de níquel semibrillante en un tiempo que es tan corto como 10% o menos del tiempo que se requiere cuando se utilizan las condiciones de recubrimiento ordinariamente utilizadas con ánodos de níquel solubles. Típicamente, la producción de un níquelado semibrillante de 25 micras de espesor de acuerdo con este modo del invento puede requerir 3 minutos, en contraste con 30 minutos para los procedimientos típicos de recubrimiento de la técnica anterior.

Cuando se desea deposición electrolítica de velo-



5 cidad media o muy alta, se puede mantener una velocidad  
relativa alta entre el baño y el cátodo. Típicamente, la  
alta velocidad relativa entre el baño y el cátodo es man-  
tenida en un nivel equivalente a 60-320, mejor 150 centí-  
metros/segundo. La agitación puede ser producida por vi-  
bración (incluyendo la ultrasónica), por rotación del cá-  
todo con relación a la solución, bombeando el electrolito  
a través del sistema y sobre la superficie del cátodo, o  
por agitación muy vigorosa y dirigida del electrolito con  
propulsores colocados apropiadamente u otros dispositivos,  
etc.

10 El nuevo procedimiento de este invento puede  
permitir lograr 12,5 a 50 micras, mejor 25 micras, de ni-  
quelado semibrillante caracterizado por su grano fino, al-  
ta ductilidad, alto brillo, aspecto uniforme, alto poder  
15 cubriente, y por su carácter esencialmente libre de azu-  
fre.

20 Una característica particular del nuevo recubri-  
miento semibrillante de este invento consiste en que, co-  
mo es depositado a partir de un baño que contiene aldehi-  
dos sin grupos contribuyentes de azufre en la molécula,  
puede estar sustancialmente libre de azufre y poseer un  
alto grado de ductilidad para un recubrimiento semibri-  
llante.

25 Los baños de recubrimiento pueden contener tam-  
bién constituyentes adicionales tales como agentes humec-  
tantes aniónicos para reducir cualquier tendencia hacia  
el picado o corrosión con hidrógeno. Se pueden utilizar  
agentes humectantes aniónicos de alta formación de espuma,  
tales como laurilsulfato de sodio en unión con agitación  
30 mecánica; y se pueden utilizar agentes humectantes anióni-



cos de baja formación de espuma tales como dialcohol sul-  
fosuccinatos de sodio junto con agitación con aire. Aun-  
que estos agentes humectantes pueden contener comunmente  
azufre, de manera inesperada, no se puede observar aumen-  
to del contenido de azufre de los depósitos cuando éstos  
son utilizados con los aditivos de este invento, Los agen-  
tes humectantes pueden estar presentes típicamente en can-  
tidades de 0,1 a 1 g/l de solución de recubrimiento.

Una característica adicional de este invento  
consiste en que la nueva composición aditiva semibrillan-  
te es completamente compatible cuando se utiliza en com-  
binación con otros aditivos semibrillantes (incluyendo  
compuestos que contienen azufre) para aumentar y extender  
las características ventajosas comunicadas por dichos otros  
aditivos, incluyendo por ejemplo óxi-omega-sulfo-hidrocar-  
buro-di-il-cumarinas preparadas haciendo reaccionar en  
una dispersión en disolvente, por ejemplo de metanol, una  
hidroxicumarina, un compuesto de la fórmula MOH en que M  
es un metal, y una hidrocarburo-sultona, o haciendo reac-  
cionar una hidroxicumarina con una sal de un hidroxidihi-  
drocarburo-di-il-sulfonato tal como isetionato de sodio.

Así, un niquelado semibrillante obtenido a par-  
tir de un baño de recubrimiento de sulfamato que tiene  
un pH electrométrico de 4,0, que contiene 375 g/l de sul-  
famato de niquel, 45 g/l de cloruro de niquel, 45 g/l de  
ácido bórico y 0,2 g/l de potasio-7-oxi-omegasulfo-propil-  
cumarina en 10 minutos, con 6 amperios por decímetro cua-  
drado y a 60°C, puede estar caracterizado como muy iguala-  
do, ser de grano muy fino, de bajos esfuerzos de tracción  
y muy ductil. Estas características pueden ser aumentadas



5 todavía más si se añaden al baño de recubrimiento de sulfamato aproximadamente 0,025 g/l de benzaldehído, 0,025 g/l de piperonal, y 0,025 g/l de paraformaldehído.

Los siguientes ejemplos están presentados solamente con fines de ilustración y no han de ser considerados como limitativos del alcance del invento de ninguna manera. Los ejemplos ilustrativos describen baños de níquelado semibrillante que contienen los nuevos aditivos de este invento y procedimientos de recubrimiento electro-  
lítico en los que se utilizan estos baños.

10 Ejemplo 1.- Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts y de sulfamato:

15 Sulfato de níquel heptahidratado 150 g/l; sulfamato de níquel 190 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométrico 4,0; agua hasta 1 litro.

El baño puede ser controlado con termostato a 60°C y puede ser agitado con aire. Un único ánodo de níquel DA enfundado en tela de algodón puede ser colocado en el baño. Una tira de latón muy pulida de 20 cm x 2,5 cm x 0,08 cm plegada en ángulos de 45°, puede ser entonces  
20 limpiada y sumergida como cátodo en el baño, excepto los 2,5 cm superiores.

En un experimento de comparación, se puede hacer pasar una corriente de 5 amperios (densidad de corriente media 5 amperios por  $\text{dm}^2$ ) a través del baño a 60°C, durante 30 minutos, para obtener un depósito no uniforme granulado y deslustrado.

En la práctica del invento, se pueden añadir entonces al baño 0,050 g/l de piperonal y 0,050 g/l de for-



maldehido y se puede repetir el ensayo de recubrimiento. Esta vez se puede obtener un depósito muy ductil de grano fino, con alto brillo y con aspecto muy uniforme. Este depósito puede estar caracterizado también por tener esfuerzos de tracción relativamente pequeños y por estar sustancialmente libre de azufre, es decir por contener menos de 0,008% en peso de azufre.

5

Ejemplo 2.- Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts:

10

Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45 G/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométrico 3,8; agua hasta 1 litro.

15

El baño puede ser controlado con termostato a aproximadamente 55°C y puede ser agitado con aire, se pueden añadir al baño 0,050 g/l de benzaldehído y 0,050 g/l de formaldehído, y se puede efectuar el recubrimiento electrolítico con una corriente de aproximadamente 5 amperios (densidad de corriente media 5 amperios por dm<sup>2</sup>) y a 50°C durante aproximadamente 30 minutos, utilizando un ánodo de níquel DA enfundado y una tira de cátodo de latón muy pulido que tenía las mismas dimensiones que en el Ejemplo i, plegada en ángulos de 45°. El depósito de níquel semibrillante puede caracterizarse por ser de grano fino, muy ductil, de brillo relativamente alto, de aspecto muy uniforme, de esfuerzos de tracción relativamente bajos, y por estar sustancialmente libre de azufre.

20

25

Ejemplo 3.- Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de sulfamato:

30

Sulfamato de níquel 375 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométri-



co 4,0; agua hasta 1 litro.

5 El baño puede ser controlado con termostato a 55°C, se pueden añadir al baño 0,2 g de potasio-7-oxi-ome- ga-sulfo9propil-cumarina y se puede realizar el recubri-  
miento electrolítico con una corriente de 5 amperios a 55°C durante 30 minutos utilizando un ánodo de níquel DA en-  
fundado y una tira de cátodo de latón muy pulido, que tenía las mismas dimensiones que en el ejemplo 1, plegada en ángulos de 45°. El depósito obtenido de este experi-  
10 mento testigo puede ser de grano muy fino, bien igualado muy ductil, y tener una niebla lechosa.

El anterior ejemplo puede ser modificado de manera que caiga dentro del alcance de este invento median-  
te la adición al baño de 0,025 g/l de benzaldehído, 0,025  
15 g/l de piperonal y 0,025 g/l de paraformaldehído. Las ca-  
racterísticas del depósito obtenido son aumentadas y exten-  
didas más allá de las características del depósito de ní-  
quel semibrillante producido en la porción precedente de este ejemplo 3. Así, se puede observar que el depósito de  
20 níquel semibrillante producido utilizando una combinación de benzaldehído, piperonal y paraformaldehído como aditi-  
vos auxiliares, es de grano más fino, ductil, bien iguala-  
do y más brillante y con esfuerzos de tracción relativa-  
mente bajos.

25 Ejemplo 4.- Se puede preparar 1 litro del si-  
guiente baño de Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado 375 g/l, cloru-  
ro de níquel hexahidratado 7,5 g/l; ácido bórico 45 g/l;  
pH electrométrico 4,0; agua hasta 1 litro.

30 El baño puede ser controlado con termostato a



54°C y puede ser agitado mecánicamente con propulsores. Entonces se pueden añadir al baño 0,025 g/l de cinamaldehído, 0,035 g/l de formaldehído y 0,5 g/l de agente humectante de lauril sulfato de sodio, y se puede efectuar el recubrimiento electrolítico con una corriente de 5 amperios (densidad de corriente media de 3,6 amperios por  $\text{dm}^2$ ) a 54°C durante 30 minutos utilizando un ánodo de níquel DA enfundado y un mango moldeado con troquel con base de zinc recubierta con cobre que tenía un área de superficie de aproximadamente 160  $\text{cm}^2$  que puede ser marcado por un único paso de un papel de esmeril de grano del número 0 de 1,2 cm de anchura. En un espacio de 15 minutos se puede obtener un depósito semibrillante de brillo notablemente alto, alta uniformidad y con tamaño de grano fino, en el que la banda raspada puede estar llena de forma virtualmente completa, indicando una buena igualación.

Ejemplo 5.- Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométrico 4,0; agua hasta 1 litro.

El baño puede ser controlado con termostato a 60°C y puede ser agitado mecánicamente con propulsores. Entonces se pueden añadir al baño 0,050 g/l de tereftaldehído y 0,030 g/l de formaldehído en combinación con 0,5 g/l de un agente humectante de alta formación de espuma (lauril sulfato de sodio). El recubrimiento electrolítico puede efectuarse con una densidad de corriente de 5 amperios por  $\text{dm}^2$  a 60°C durante 30 minutos utilizando un ánodo de níquel DA enfundado y una tira de cátodo de latón muy pu-



2

lido, que tiene las mismas dimensiones que en el ejemplo I, plegada en ángulos de 45°. El depósito obtenido con los ingredientes aditivos de tereftaldehído y formaldehído está muy mejorado y puede estar caracterizado por ser de grano más fino, estar mejor igualado, y se de aspecto más uniforme que el depósito de níquel granulado no uniforme que se obtiene sin la combinación del aldehído aromático y del formaldehído. Con la combinación de aditivos no se aumentó excesivamente el esfuerzo de tracción y el depósito estaba sustancialmente libre de azufre. El depósito de níquel semibrillante obtenido con la utilización de estos aditivos puede permitir una formación de brillo más rápida cuando se aplica subsiguientemente al artículo niquelado semibrillante un depósito de niquelado brillante.

Ejemplo 6.- Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45g/l; ácido bórico 45 g/l; pH. electrométrico 3,8; agua hasta 1 litro.

El baño puede ser controlado con termostato a 55°C y agitado con aire. Entonces se pueden añadir al baño 0,050 g/l de piperonal y 0,025 g/l de hidrato de cloral, y se puede efectuar el recubrimiento electrolítico con una corriente de 5 amperios (densidad de corriente media 5 amperios por  $dm^2$ ) y a 55°C durante 30 minutos utilizando un ánodo de níquel DA enfundado y una tira de cátodo de latón muy pulido, que tiene las mismas dimensiones que en el ejemplo 1, plegada en ángulos de 45°. Se puede observar que el depósito de níquel semibrillante obtenido tiene grano fino, es muy dúctil, tiene alto brillo, un



21

aspecto muy uniforme, un esfuerzo de tracción relativamente bajo y está sustancialmente libre de azufre.

Ejemplo 7. Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts:

5 Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométrico 3,8; agua hasta 1 litro.

10 El baño puede ser controlado con termostato a 55°C y agitado con aire. Después se pueden mezclar con el baño 0,050 g/l de benzaldehído y 0,025 de g/l de hidrato de bromal y se puede efectuar el recubrimiento electrolítico con una corriente de 5 amperios (densidad media de corriente 5 amperios por  $dm^2$ ) a 55°C durante 40 minutos utilizando un ánodo de níquel DA enfundado y una tira de cátodo de latón muy pulido, que tenía las mismas dimensiones que en el ejemplo 1, plegada en ángulos de 45°. Se puede observar que el depósito de níquel semibrillante obtenido es de grano fino, muy ductil, tiene alto brillo, un aspecto muy uniforme, un esfuerzo de tracción relativamente bajo y está sustancialmente libre de azufre.

15 Ejemplo 8. Ejemplo testigo. Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts:

20 Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 45 g/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométrico 3,8; agua hasta 1 litro.

25 El baño puede ser controlado con termostato a 55°C y agitado con aire. Después se pueden mezclar con el baño 0,15 g/l de formaldehído y se puede efectuar el recubrimiento electrolítico con una corriente de 5 amperios (densidad de corriente media 5 amperios por  $dm^2$ ) a 55°C

14.3.68



5 durante 30 minutos utilizando un ánodo de níquel DA enfundado y una tira de cátodo de latón muy pulido, que tiene las mismas dimensiones que en el ejemplo 1, plegada en ángulos de 45°. Se puede obtener un depósito de grano fino, pero se puede observar un depósito microestriado en el margen inferior de densidades corriente (a saber menor de aproximadamente 0,5 amperios por  $\text{dm}^2$ ). La presencia de dicho depósito microestriado puede ser indeseable dado que dichas diferencias pueden ser no cubiertas o enmascaradas por un subsiguiente depósito de níquel brillante.

10 Ejemplo. 9. Utilizando un baño idéntico al del ejemplo 8 pero utilizando una combinación de 0,08 g/l de formaldehído y 0,05 g/l de piperonal en lugar de los 0,15 g/l de formaldehído, y efectuando el recubrimiento electro-  
15 lítico utilizando exactamente las mismas condiciones que en el ejemplo 8, se puede proporcionar un depósito que tiene un brillo uniforme en el margen de bajas densidades de corriente, sin la formación de ninguna microestría.

20 Ejemplo 10. Se puede preparar 1 litro del siguiente baño de Watts:

Sulfato de níquel heptahidratado 300 g/l; cloruro de níquel hexahidratado 120 g/l; ácido bórico 45 g/l; pH electrométrico 4,0; agua hasta 1 litro.

25 El baño puede ser controlado con termostato a 65°C. La solución puede ser hecha pasar a través de un conducto oblicuamente sobre un extremo de la superficie de un electrodo de latón colocado verticalmente siendo la sección que ha de ser recubierta de 13,5 cm de longitud y 1,0 cm de anchura, para dar un área expuesta de cátodo de 25,7  $\text{cm}^2$ .  
30 En la parte frontal de este cátodo de latón muy pulido se



21

5 pueden inscribir estrías con un único paso de emeril de grano del nº 0, longitudinales de 1 cm de anchura, situadas en la mitad sobre la superficie del cátodo. el respaldo del cátodo puede ser obturado por medio de un respaldo de plástico. La velocidad de la corriente incidente puede ser de aproximadamente 150 cm/ segundo. El ángulo de la corriente de flujo descendente puede ser de 45º con relación a la vertical.

10 La periferia exterior del cátodo puede ser limitada con barreras o protecciones de plástico que se extienden hacia afuera del cátodo, realizando de esta manera una canalización del electrolito cuando este pasa sobre el cátodo. Todo este conjunto puede ser sumergido en una masa de electrolito. El contacto del cátodo puede efectuarse en la sección de la tira, que no ha de ser recubierta, que se extiende fuera de la solución. Una placa de níquel DA puede ser colocada paralelamente al cátodo a una distancia de 20 cm. El tiempo de recubrimiento utilizado puede ser de 3 minutos para dar un espesor de depósito de 0,025 mm. Se obtuvo un depósito de níquel de grano fino semibrillante con buena ductilidad e igualación.

15 Resultará evidente que este invento ha sido descrito con respecto a ejemplos específicos y resultarán evidentes para los técnicos en la materia diversas modificaciones.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de Enero de 1.967 con el número 612.362, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

14.3.68



21

## N O T A

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

5

1.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante, que comprende hacer pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo metálico en una solución de níquelado ácida acuosa que contiene al menos un compuesto de níquel que proporciona iones níquel para depositar electrolíticamente níquel y que incluye en calidad de aditivo semibrillante un aldehído aromático en combinación con un aldehído alifático en dicha solución ácida acuosa de níquelado.

10

15

2.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que dicho aldehído aromático y dicho aldehído alifático son ambos solubles en dicha solución en la cantidad de al menos 0,010 g/l.

20

3.- El procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que dicho aditivo semibrillante incluye 0,01 g/l - 0,2 g/l de dicho aldehído aromático y 0,01 g/l - 0,2 g/l de dicho aldehído alifático.

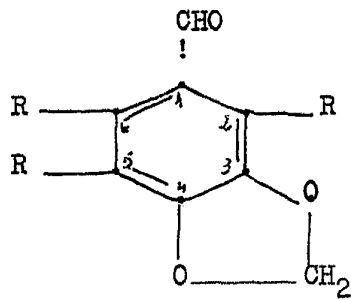
25

4.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que el aditivo semibrillante oxi-omega-sulfhidrocarburo-di-il-cumarina también está presente en dicha solución de níquelado.

30

5.- El procedimiento de deposición electrolítica

de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que dicho aldehído aromático tiene la fórmula:



10 en que al menos un R está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alcoholo, arilo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcoholarilo, alquénilo, éter, halógeno y éster.

6.- El procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, que comprende hacer pasar corriente continua desde un ánodo a un cátodo metálico a través de una solución de níquelado acuosa que incluye al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar iones níquel para depositar electrolíticamente níquel y que incluye en calidad de aditivo semibrillante un aldehído aromático soluble en la cantidad de al menos 0,010 g/l en dicha solución y en que dicho aldehído alifático contiene 1 a 10 átomos de carbono.

7.- El procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, que comprende hacer pasar corriente continua desde el ánodo a un cátodo metálico a través de una solución de níquelado acuosa que incluye al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar iones níquel para depositar electrolíticamente níquel y que incluye en calidad



21 M

de aditivo semibrillante un aldehido aromático soluble en la cantidad de al menos 0,010 g/l en dicha solución y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en formaldehido, paraformaldehido, cloral, hidrato de cloral, bromal e hidrato de bromal.

5

8.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que al menos un aldehido aromático está seleccionado del grupo que consiste en benzaldehido, cinamaldehido, piperonal y tereftaldehido.

10

9.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que el aldehido aromático es un derivado de piperonal.

15

10.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que el aldehido aromático es piperonal.

20

11.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que el aldehido aromático es un derivado de cinamaldehido.

25

12.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que el aldehido aromático es cinamaldehido.

30

13.- Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, en que al menos un aldehido aromático es tereftaldehido.

14.- El procedimiento de deposición electrolítica



5 tica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, que comprende hacer pasar corriente continua desde un ánodo a un cátodo metálico a través de una solución de níquelado acuosa que incluye al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar iones níquel para níquelar electrolíticamente y que incluye, en calidad de aditivo semibrillante, piperonal y formaldehído.

10 15.-El procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante según la reivindicación 1, que comprende hacer pasar corriente continua desde un ánodo a un cátodo metálico a través de una solución de níquelado acuosa que incluye al menos un compuesto de níquel capaz de proporcionar iones níquel para níquelar electrolíticamente y que incluye, en calidad de aditivo semibrillante benzaldehído y formaldehído.

20 16.-Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semibrillante, que comprende hacer pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo metálico en una solución de níquelado ácida acuosa que contiene un compuesto de níquel que proporciona iones níquel para depositar electrolíticamente níquel con una densidad de corriente de recubrimiento de al menos aproximadamente 10 amperios por  $\text{dm}^2$  y que incluye en calidad de aditivo semibrillante un aldehído aromático en combinación con un aldehído alifático en dicha solución níquelado acuosa -  
25 ácida.

17.-Un procedimiento según la reivindicación 16, en que la densidad de corriente de recubrimiento es de 10 a 120 amperios por decímetro cuadrado.

30 18.-Un procedimiento según la reivindicación 16,



en que la densidad de corriente de recubrimiento es de 20 a 60 amperios por decímetro cuadrado.

19.-Un procedimiento de deposición electrolítica de un depósito de níquel semi-brillante.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

31 MAR. 1969

Alberto de Eizaburu  
For. Poder

10