

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 069 331
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82105806.2

51

Int. Cl.³: C 25 D 3/12

22

Anmeldetag: 30.06.82

30

Priorität: 08.07.81 DE 3126836

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.83 Patentblatt 83/2

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72

Erfinder: Balzer, Wolf-Dieter, Dr.
Bruesseler Ring 34
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72

Erfinder: Gotsmann, Guenther, Dr.
Max-Beckmann-Strasse 15
D-6710 Frankenthal(DE)

72

Erfinder: Hettche, Albert, Dr.
Kleiststrasse 12
D-6717 Hessheim(DE)

54

Verwendung von mit N-Nitroso-N-alkyl- oder -cycloalkylhydroxylaminen stabilisierten Salzen der Vinylsulfonsäure als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern.

57

Verwendung von mit N-Nitroso-N-alkyl- oder -cycloalkylhydroxylaminen stabilisierten Salzen der Vinylsulfonsäure als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern

EP 0 069 331 A2

Verwendung von mit N-Nitroso-N-alkyl- oder -cycloalkylhydroxylaminen stabilisierten Salzen der Vinylsulfonsäure als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung stabilisierter Salze der Vinylsulfonsäure bzw. von deren wäßrigen Lösungen als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern.

Die Verwendung von Vinylsulfonsäure bzw. ihrer Salze als
10 Glanzbildner gehört zum Stand der Technik und ist z.B. aus den Publikationen DE-AS 11 73 762, US 2 800 442, FR 1 185 579, DE-PS 845 731, DE-AS 10 63 003 und DE-AS 10 66 068 bekannt. Vinylsulfonsäure bzw. ihre Salze - im folgenden soll der Einfachheit halber von "Vinylsulfonaten"
15 die Rede sein - werden in Form wäßriger Lösungen hergestellt und verwendet.

Diese Lösungen erleiden beim Lagern recht rasch chemische Veränderungen, z.B. tritt Polymerisation oder Umlagerung
20 zum Isethionat ein, während andere Standardglanzbildner in den Bädern stabil sind. Beim Einsatz von Vinylsulfonaten gibt es mehrere Möglichkeiten, wo eine solche chemische Veränderung eintreten kann. Vinylsulfonat wird aus Stabilitätsgründen immer bei relativ hohen pH-Werten gelagert.
25 Dieser pH-Wert sinkt aber bei den erwähnten Zersetzungsreaktionen häufig bis in den sauren Bereich ab, wo der Abbau bzw. die Polymerisation beschleunigt wird. Derartige Lösungen wirken aber nicht mehr als Glanzbildner und führen zu matten Nickelabscheidungen. Da nun Nickel-
30 bäder im schwach sauren Bereich betrieben werden, liegt es auf der Hand, daß die Vinylsulfonate während des Prozesses rasch an Aktivität verlieren, so daß frisches Vinylsulfonat nachgesetzt werden muß, um befriedigende Ergebnisse zu erreichen.

35 Ze/P

Aus der DE-OS 20 54 221 ist eine Methode zur Stabilisierung von z.B. Vinylsulfonaten bekannt, gemäß der man deren wäßrigen Lösungen ca. 1 % an aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen, z.B. Ethylendichlorid zumischt. Diese Methode hat sich aber technisch nicht realisieren lassen, weil chlorierte Kohlenwasserstoffe stark toxisch (narkotisch) wirken, was wegen ihrer Flüchtigkeit eine Gefährdung für das Personal darstellt, und auch sonst, da sie in den Bädern nicht löslich sind, kompliziertere apparative Einrichtungen erfordern.

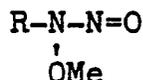
Das Ziel der Erfindung bestand darin, ein derart stabilisiertes Vinylsulfonat zu entwickeln, das unter den Bedingungen seiner Lagerung und während seines Einsatzes möglichst keine Zersetzungen erleidet, keiner komplizierter technischer Einrichtungen bedarf und außerdem den Richtlinien der chemischen Industrie hinsichtlich des Arbeitsschutzes entspricht.

Dieses Ziel wurde mit einem Vinylsulfonat erreicht, das einen Zusatz zugemischt enthält, wie aus den Patentansprüchen ersichtlich ist.

Es handelt sich bei dem Zusatz um N-Nitroso-N-alkyl- oder -cycloalkylhydroxylaminsalze, die an sich aus der DE-PS 1 092 005 als Stabilisatoren von ethylenisch ungesättigten Verbindungen schon bekannt sind. In dieser Literaturstelle werden aber als in Betracht kommende zu stabilisierende Verbindungen Vinylsulfonate nirgends erwähnt, und außerdem mußte der Fachmann den Einsatz von Nitroverbindungen in galvanischen Bädern als recht fragwürdig ansehen, da anzunehmen war, daß diese Stoffe den Elektrolyseprozeß nachteilig beeinflussen könnten. Derartige Bedenken gehen auch aus der vorerwähnten DE-OS 20 54 221 hervor, wonach übliche Polymerisationsinhibitoren den Verlauf der Elektro-

lyse stören und unter Umständen zu Verfärbungen führen könnten, welcher letzterer Nachteil bei der stark chromophoren N=O-Gruppierung in Verbindung mit anderen Glanzmitteln, wie Bis-Benzolsulfimiden, Pyridiniumbetainen oder Aminoacetylenalkoholen noch in verstärktem Maße zu erwarten war. Daß diese Nachteile nicht nur nicht eintreten, sondern im Gegenteil in verschiedenen Fällen sogar Verbesserungen bei der Abscheidung zu beobachten sind, ist somit als überraschend anzusehen.

Die N-Nitrosohydroxylamine, mit denen das Vinylsulfonat, technisch in bevorzugtem Maße Natriumvinylsulfonat, stabilisiert wird, gehorchen der aus dem Patentanspruch 1 ersichtlichen Formel



R bedeutet hierin einen C₄- bis C₁₀-Alkylrest, vorzugsweise den n-Pentyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Octyl- oder den 3,5,5-Trimethylpentyl ("Isononyl")-rest. Weiter bedeutet R einen C₅- bis C₁₀-Cycloalkylrest, z.B. den Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cyclooctyl- oder den Dekahydronaphthylrest, die gegebenenfalls noch durch Halogen oder Cyangruppen substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind hier der Cyclohexyl oder Dekahydronaphthylrest zu nennen.

Me bedeutet Alkalimetall oder Ammonium. Unter Alkalimetallen werden im erfindungsgemäßen Sinne vor allem Natrium und Kalium, vorzugsweise das letztere verstanden.

Unter "Ammonium" versteht man außer der NH₄-Gruppe auch deren niedrigen organischen Derivate, wie alkyl-, alkylol- oder cyclohexyl-substituiertes Ammonium, von

von denen vor allem Mono-, Di- oder Tri-ethanol- oder -isopropanolammoniumreste zu nennen sind.

Im Sinne der Erfindung besonders bevorzugte Stabilisatoren der genannten Formel sind N-Nitroso-N-cyclohexylhydroxylamin-kalium und N-Nitroso-N-(2-ethylhexyl)-hydroxylamin-kalium.

Das Vinylsulfonat, das zumeist in wäßriger Lösung gelagert und in dieser Form ausschließlich verwendet wird, wird mit den Stabilisatoren entweder vermischt und dann gelöst oder man fügt (vorzugsweise) letztere den wäßrigen Lösungen zu. Im allgemeinen werden - bezogen auf wasserfreie Vinylsulfonat - 0,005 bis 1 Gew.% an Stabilisatoren eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.%.

Die üblichen Watt'schen Nickelbäder, denen das erfindungsgemäß stabilisierte Vinylsulfonat zugesetzt wird, setzen sich im allgemeinen aus 200 bis 400 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 bis 70 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 40 bis 50 g/l Borsäure zusammen. "Hochchlorelektrolyte" enthalten 80 bis 120 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 150 bis 250 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 35 bis 45 g/l Borsäure. Diese Bäder enthalten die üblichen Glanzbildnersysteme und zwar z.B. 2 bis 6 g/l Na-m-Benzoldisulfonat, 0,2 bis 5 g/l Saccharin, 0,1 bis 2 g/l Bis-Benzolsulfonimid-Na-Salz und/oder 0,2 bis 3 g/l Na-Allylsulfonat. Der erfindungsgemäß zu verwendende stabilisierte Grundglanzbildner Vinylsulfonat ist zu 0,2 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 3 g/l enthalten.

Als Spitzenglanzbildner enthalten die Bäder 0,01 bis 0,5 g/l eines gegebenenfalls ethoxylierten Acetylenalkohols und/oder eines Pyridiniumsulfobetains. Die spezielle Auswahl der letzteren Verbindungen gehört zum Grundwissen

der Galvanotechniker und bedarf an dieser Stelle keiner weiteren Erläuterungen.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen stabilisierten Vinylsulfonats ergibt nunmehr Bäder mit erhöhter Stabilität, d.h. es braucht während des Galvanisierungsprozesses weniger Vinylsulfonat nachdosiert werden - es ergeben sich dadurch gegenüber früher Minderverbräuche von 20 bis 30 % an Wirksubstanz.

10

Beispiele

Es wurden folgende Untersuchungen ausgeführt.

15

Eine 25%ige Lösung von Vinylsulfonat-Natrium wurde in einem geschlossenen Meßzylinder aus Glas am Fenster (Südseite) 4 Monate gelagert. Als Maß für die Stabilität der Lösungen wurde die Hydrieriodzahl bestimmt, sie ist ein Maß für den vorhandenen Doppelbindungsanteil. Eine Hydrieriodzahl von 50 entspricht einem Vinylsulfonat-Natrium-Gehalt von 25 %. Außerdem wurde eine Fällung mit Methanol (10 g Lösung mit 200 ml Methanol) durchgeführt. Das ausgefallte Produkt war ein Maßstab für die erfolgte chemische Zersetzung von Vinylsulfonat. Die Messungen wurden in Abständen von 4 Wochen durchgeführt. Als summarisches Ergebnis kann festgehalten werden, daß während einer Testzeit von 4 Monaten die stabilisierten Vinylsulfonat-Natriumproben sich nicht veränderten, während nicht stabilisierte Proben sowohl in der Hydrieriodzahl als auch von der Fällung her binnen 4 bis 8 Wochen quantitativ zersetzt waren. Einzelheiten können der folgenden Tabelle I entnommen werden.

20

25

30

35

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Bedingung	Ausgangsversuch		4 Wochen Lagerung		8 Wochen Lagerung		16 Wochen Lagerung	
		HIZ	Fällung	HIZ	Fällung	HIZ	Fällung	HIZ	Fällung
1	pH 12 ohne Stabilis.	50	1 %	40	6 %	18	15 %	5	25 %
2	pH 3,5 ohne Stabilis.	50	1 %	10	20 %	5	25 %	-	-
3	pH 12 0,02 % Stabilis. I	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
4	pH 3,5 0,02 % Stabilis. I	50	1 %	45	3 %	4,0	6,5 %	25	12 %
5	pH 12 0,05 % Stabilis. I	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
6	pH 3,5 0,05 % Stabilis. I	50	1 %	47	1 %	44	4 %	40	7 %
7	pH 12 0,05 % Stabilis. II	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
8	pH 12 0,05 % Stabilis. III	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
9	pH 12 0,5 % Stabilis. IV	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %

Stabilisator I: N-Nitroso-N-Cyclohexyl-hydroxylamin-kalium

Stabilisator II: N-Nitroso-N-Dekahydronaphthyl-hydroxylamin

Stabilisator III: N-Nitroso-N-2-ethylhexyl-hydroxylamin-kalium

Stabilisator IV: N-Nitroso-N-cyclohexyl-hydroxylamin-Natrium

Zur Untersuchung der Glanzbildnerfunktion wurden belichtete und unbelichtete Proben in speziellen Formulierungen auf Glanzbildnerwirkung untersucht. Die Versuche wurden in einer 250 ml Hullzelle durchgeführt. Die Bedingungen waren 2,2 Ampere durch die Zelle 10 min lang auf Messingbleche. Auch hier zeigte sich der überlegene Effekt der stabilisierten Proben. Während die nicht stabilisierten Proben nach zwei Wochen Standzeit keinerlei Glanzbildnerwirkung mehr besaßen, brachten die stabilisierten Proben gleiche Effekte wie die nicht belichteten und nicht gelagerten Ausgangsproben. Der Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung:

300 g/l NiSO_4 mit 7 H_2O
60 g/l NiCl_2 mit 6 H_2O
45 g/l Borsäure
0,1-1 g/l Vinylsulfonat-Natrium

35 30 25 20 15 10 5

Tabelle II

Versuch	eingesetztes Vinyl- sulfonat-Natrium aus	0,2 g/l	0,5 g/l	0,7 g/l	1 g/l
10	Versuch 1 (Ausgangs- versuch)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
11	Versuch 1 (4 Wochen Lagerung)	trüb	50 % glänzend	75 % glänzend	100 % glänzend
12	Versuch 1 (16 Wochen Lagerung)	trüb	trüb	trüb	trüb
13	Versuch 2 (4 Wochen Lagerung)	trüb	trüb	trüb	trüb
14	Versuch 3 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
15	Versuch 4 (8 Wochen Lagerung)	trüb	75 % glänzend	95 % glänzend	100 % glänzend
16	Versuch 7 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
17	Versuch 8 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
18	Versuch 9 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend

In einer 250 ml Hüllzelle mit 1 l verfügbarem Zellenvolumen wurden Verbrauchsprüfungen von Vinylsulfonat-Natrium unter Standardbedingungen durchgeführt. Als Ausgangselektrolyt wurde ein Wattscher-Elektrolyt eingesetzt, Vinylsulfonat-Natrium wurde mit 1 g/l, berechnet 100 %, dosiert. Es wurde jeweils gefahren, bis im hohen Stromdichtebereich auf dem Messingblech ein 2,5 cm breiter matter Streifen auftrat. Er war ein Maß für den fortgeschrittenen Verbrauch von Vinylsulfonat-Natrium. Nachdosierung von Vinylsulfonat-Natrium und erneute Nickelabscheidung wurden bis zu ca. 100 Ampere durchgeführt. Stabilisiertes und nicht stabilisiertes Vinylsulfonat-Natrium wurden in den bei bis zu diesem Zeitpunkt (2,5 cm breiter, matter Streifen im hohen Stromlichtebereich) dosierten Werten verglichen.

Auch hier zeigte sich, daß die Stabilisierung von Vinylsulfonat-Natrium mit N-Nitroso-N-cyclohexyl(C₁₋₁₀-alkyl)-hydroxylamin-kalium nicht nur die Lagerstabilität erhöht, wie die ersten Versuche zeigten, es hat außerdem einen deutlichen Einfluß auf die Verbrauchszahlen von Vinylsulfonat-Natrium im Nickelelektrolyt. So konnten bei stabilisierten Proben ein 20 bis 30 % niedrigerer Verbrauch gemessen werden, wie die Versuche im einzelnen beweisen.

Tabelle III

	Versuch	eingesetztes Vinylsulfonat- Natrium: Aus Versuch Nr.	Dosierte Menge pro 100 Ah
5	19	1 Ausgangsversuch	3,3 g
	20	1 4 Wochen Lagerung	4,2 g
	21	5 Ausgangsversuch	2,6 g
	22	5 16 Wochen Lagerung	2,8 g
10	23	7 Ausgangsversuch	2,7 g
	24	9 Ausgangsversuch	2,5 g

15

20

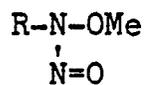
25

30

35

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkalimetall-Vinylsulfonaten als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verwendenden Vinylsulfonate Verbindungen der Formel



10

in der R einen C₄- bis C₁₀-aliphatischen oder C₅- bis C₁₀-cycloaliphatischen Rest und Me ein Alkalimetall oder einen Ammoniumrest bedeuten, als Stabilisatoren zugemischt enthalten.

15

2. Verwendung von Vinylsulfonaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylsulfonate N-Nitroso-N-cycloalkylhydroxylamin-alkalimetallsalze als Stabilisatoren zugemischt enthalten.

20

3. Verwendung von Vinylsulfonaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatoren - bezogen auf wasserfreie Vinylsulfonsäure - zu 0,005 bis 1 Gew.% zugemischt sind.

25

30

35