

 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: 83112804.6

 51 Int. Cl.³: C 25 D 3/22

 22 Anmeldetag: 20.12.83

 30 Priorität: 29.12.82 DE 3248503

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.08.84 Patentblatt 84/32

 84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

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

 72 Erfinder: Greif, Norbert, Dr.
Im Woogtal 3
D-6719 Bobenheim(DE)

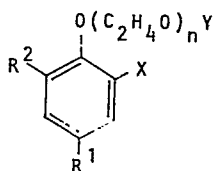
 72 Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)

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

 72 Erfinder: Vamvakaris, Christos, Dr.
Riedweg 6
D-6701 Kallstadt(DE)

 54 Saures galvanisches Zinkbad.

 57 Die Erfindung betrifft ein wäßriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, das die üblichen Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält, mit einem Gehalt an einem Tensid der Formel I



in der R¹ einen C₄-bis C₂₀-Alkylrest, R² den Rest R¹ oder Wasserstoff, X und Y einen Rest der Formel -SO₃H, wobei das Wasserstoffatom durch ein Alkali-, Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zink ersetzt sein kann und einer der Reste X und Y Wasserstoff sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 50 bedeuten.

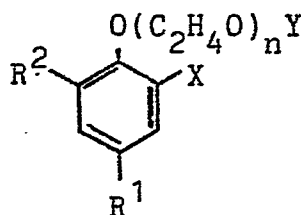
Saures galvanisches Zinkbad

Die Erfindung betrifft ein wäßriges saures galvanisches Zinkbad, das neben den üblichen Zusätzen, wie Leitsalzen und Glanzbildnern, bestimmte
05 Tenside enthält.

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink auf metallische Substrate aus saurer Lösung, die in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung gewonnen hat, kommt es auf mehrere wichtige Kriterien an. Da aus saurer Lösung
10 die entstehenden Zinküberzüge meistens matt und häufig auch unregelmäßig anfallen, müssen in den Bädern neben üblichen Leitsalzen (zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Bäder) sogenannte Glanzbildner zugegen sein, die den Überzügen einen erhöhten Glanz verleihen, und die es darüber hinaus auch erlauben, bei geringeren Stromdichten zu arbeiten. Diese
15 Glanzbildner, die den verschiedensten chemischen Stoffklassen zugeordnet werden können, sind häufig in Wasser und vor allem Salzlösungen schwer oder überhaupt nicht löslich, so daß man den Bädern bestimmte Tenside zusetzen muß, die als Emulgatoren dienen, die zu klaren, durchsichtigen Mikroemulsionen führen. Durch diese Maßnahmen erreicht man eine gleich-
20 mäßige Abscheidung des Zinks auf den Substraten. Für diese Zwecke sind bisher eine Reihe von nichtionischen Tensiden eingesetzt worden, wie beispielsweise aus der GB-PS 1 149 106 bekannt ist. Des weiteren ist aus der JP-OS 74 89 637 der Einsatz von Alkyldiphenyloxidsulfonsäuren bekannt, welche letztere zwar eine Abscheidung relativ gleichmäßiger Zinkschichten
25 ermöglichen, wobei jedoch die Duktilität zu wünschen übrig läßt und im niedrigen Stromdichtebereich nichtdeckende Überzüge sich ergeben.

Das Ziel der Erfindung bestand darin, eine Tensidklasse aufzufinden, die die verwendeten Glanzbildner gut solubilisiert und es gestattet, aus
30 sauren, galvanischen Zinkbädern, die übliche Zusätze und auch wasserunlösliche Glanzbildner enthalten, auch mit geringen Stromdichten gleichmäßige und duktile Zinküberzüge auf metallischen Substraten zu erhalten.

Dieses Ziel wurde mit Tensiden erreicht, wie sie gemäß den Patentansprüchen 1 bis 3 definiert sind. Demnach ist Gegenstand der Erfindung ein
35 wäßriges, saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, das Leitsalze, Glanzbilder und Tenside enthält, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an einem Tensid der Formel I



05

in der R^1 einen C_4 - bis C_{20} -Alkylrest, R^2 den Rest R^1 oder Wasserstoff, X und Y einen Rest der Formel $-SO_3H$, wobei das Wasserstoffatom durch ein

10 Alkali-, Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zink ersetzt sein kann und einer der Reste X und Y Wasserstoff sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 50 bedeuten, und die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Tensid in wässrigen, sauren galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern.

15

In der Formel I bedeutet R^1 vorzugsweise einen C_4 - bis C_{15} -Alkylrest. Technisch von besonderem Interesse sind C_4 - bis C_9 -Alkylreste, von denen der Butyl-, tert.-Butyl-, Octyl- und Nonylrest speziell zu nennen sind. R^2 kann dieselbe Bedeutung wie R^1 besitzen, vorzugsweise bedeutet R^2 Was-

20 serstoff. Bevorzugt bedeuten X und Y den Rest $-SO_3H$, wobei das Wasserstoffatom durch Natrium oder Kalium ersetzt ist. n steht für eine ganze Zahl von 5 bis 50, vorzugsweise 7 bis 30. Für den Fall, daß in der $-SO_3H$ -Gruppe für H Zink steht, kann das Zink in dem Bade elektrolytisch mitverwertet werden. Vorzugsweise wählt man aber als Metallion ein Alkalimetall-

25 ion, speziell das Natrium- oder Kaliumion.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside stellen somit sulfonierte und/oder sulfatierte Alkylphenolethoxylate dar. Sie können einzeln oder in Gemischen mit bekannten Tensiden verwendet werden. Als zusätzliche

30 bekannte Tenside kommen vor allem nichtionische Tenside, wie p- C_4H_9 - bis $C_{12}H_{25}$ -Alkylphenolethoxylate mit 10 bis 30 Ethylenoxideinheiten oder β -Naphtholethoxylate mit 5 bis 20 Ethylenoxideinheiten in Betracht. Diese werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 15 g/l eingesetzt.

35 Die Verbindungen der Formel I sind bekannt oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Zinkbäder enthalten üblicherweise Glanzbildner. Die verwendeten Glanzbildner können eingeteilt werden in sog. Grundglanzbildner und Spitzen-

40 glanzbildner. Als Grundglanzbildner sind zweckmäßig beispielsweise Polyethylenimine oder deren Derivate. Die Spitzenglanzbildner sind in der Regel im wässrigen Zinkbad schlecht oder überhaupt nicht löslich. Hierzu gehören Vertreter der verschiedensten Stoffklassen, insbesondere be-

stimmte aromatische oder heteroaromatische Ketone, wie sie beispielsweise in der GB-PS 1 149 106, JP-OS 74 89 637 beschrieben sind.

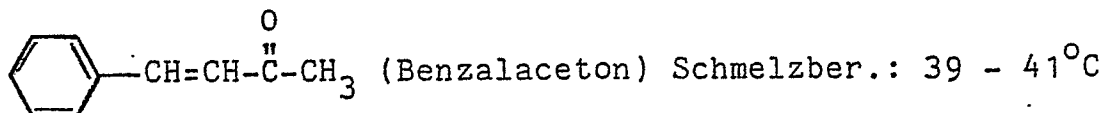
Es sind dies zum Beispiel Verbindungen der Formel II

05



10 in der R^3 einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls alkyl-, halogen- oder nitrosubstituierten Phenyl- oder Thienylrest bedeutet und R^4 für C_1 - bis C_6 -Alkyl stehen, oder diese Verbindungen enthaltende Rohprodukte, und/oder o-Chlorbenzaldehyd.

15 Diese Verbindungsklasse umfaßt im Vertreter wie:



20



25



30

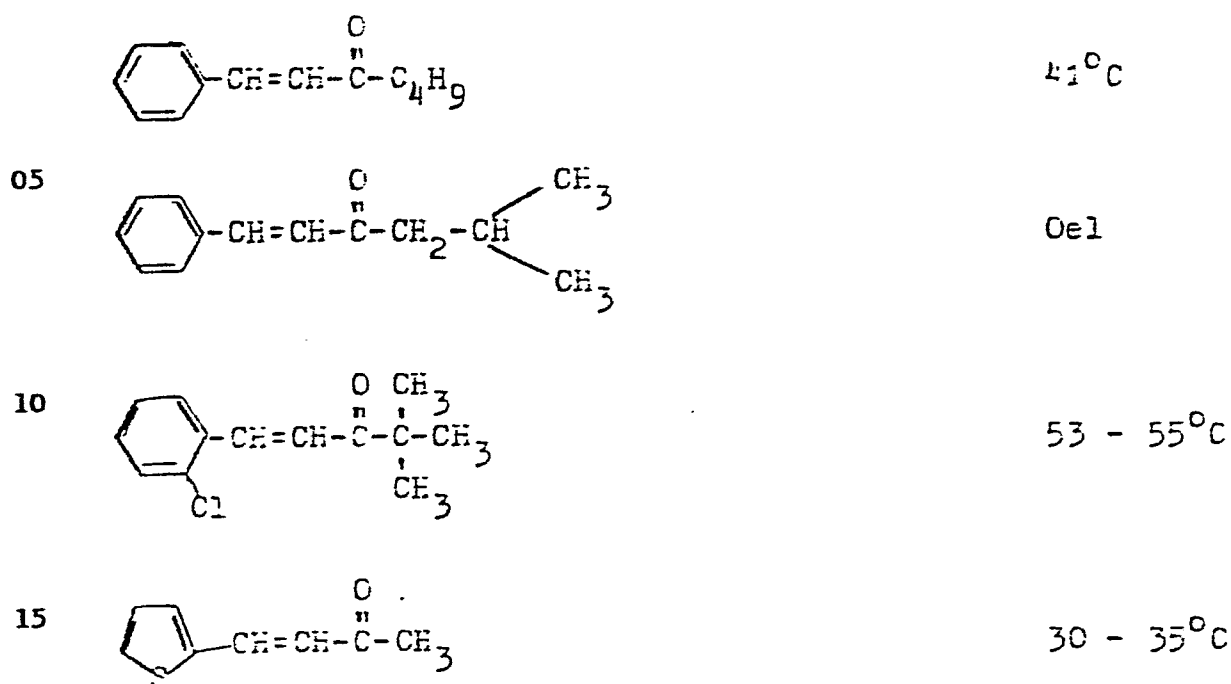


35



40





Davon ist das Benzalaceton bevorzugt. Darüber hinaus kann als Glanzbildner o-Chlorbenzaldehyd allein oder in Mischung mit einer Verbindung der Formel II verwendet werden.

Die Zinkbäder enthalten Glanzbildner zweckmäßig in einer Gesamtmenge von 1 bis 10 g/l. Sie enthalten Spitzenglanzbildner in einer Menge von 0,1 bis 2,0 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 1 g/l.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside sind in den Bädern in einer Menge von 4 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15 g/l enthalten.

Im übrigen weisen die Bäder die üblichen Zusammensetzungen auf. Sie enthalten z.B. 50 bis 150 g/l Zinkchlorid oder die äquivalente Menge Zinksulfat, 100 bis 250 g/l Kaliumchlorid (Leitsalz), 15 bis 25 g/l Borsäure, 1 bis 8 g/l Natriumbenzoat und ggf. 1 bis 4 g/l Agens zur Erhöhung der Streuung, wie Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Andere Bäder können auch 10 bis 160 g/l Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid enthalten. Der pH-Wert der Bäder liegt in der Regel bei pH 3 bis 6.

Die erfindungsgemäßen Bäder liefern über den gesamten Stromdichtenbereich hochglänzende und duktile Zinküberzüge.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

- 05 In galvanischen Bädern der folgenden Zusammensetzung werden die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Tenside aufgezeigt. Das mit (+) gekennzeichnete Beispiel mit einer Verbindung der Formel I, in der X und Y ein Wasserstoffatom bedeuten, dient dem Vergleich.

Bad 1:

	Zinkchlorid	100	g/l
10	Kaliumchlorid	200	g/l
	Borsäure	20	g/l
	Natriumbenzoat	2	g/l
	erfindungsgemäßes Tensid	10	g/l
	Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukt (handelsübliches Produkt)	2	g/l
15	Grundglanzbildner (Polyethyleniminderivat, handelsübliches Produkt)	5	g/l
	Spitzenglanzbildner Benzalaceton	0,4	g/l

20 Bad 2:

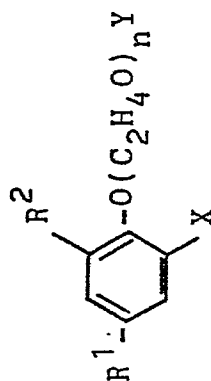
	Zinkchlorid	86	g/l
	Ammonchlorid	154	g/l
	Natriumbenzoat	6	g/l
	Grundglanzbildner Polyethyleniminderivat	5	g/l
25	erfindungsgemäßes Tensid	15	g/l
	Benzalaceton	0,4	g/l

Bad 3:

- 30 Dieses Bad entspricht Bad 1, jedoch enthält es neben 10 g/l erfindungsgemäßem Tensid zusätzlich 5 g/l Tensid entsprechend der Tabelle Beispiel 1 (Vergleich).

Die eingesetzten Bleche werden 10 Minuten in einer Hullzelle mit 1 Ampere bei Raumtemperatur (ca. 23°C) gefahren.

Tabelle 1



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	n	Y	TP. °C	Bad 1 Glanz	Duk- tilf- tät	TP.	Bad 2 Glanz	Duk- tilf- tät	TP. Glanz	Bad 3 TP. Glanz	Duk- tilf- tät
1	C ₉ H ₁₉	H	H	20	H	53	4	5	50	3	2-3	-	-	-
2	C ₁₂ H ₂₅	H	SO ₃ Na	8	H	60	4	4	-	-	-	55	4	4
3	C ₁₂ H ₂₅	H	SO ₃ Na	6	H	61	4	5	62	3-4	3	58	4	5
4	C ₉ H ₁₉	H	SO ₃ Na	16	H	71	4	5	-	-	-	68	4	5
5	C ₉ H ₁₉	H	SO ₃ Na	10	H	68	3-4	5	65	3	3-4	65	4	5
6	C ₄ H ₉	H	SO ₃ Na	5	H	>100	3	4	100	3	3	95	3-4	4
7	C ₄ H ₉	H	SO ₃ Na	6	H	>100	3	4	100	3	3-4	>100	4	5
8	C ₈ H ₁₇	H	SO ₃ Na	21	H	60	4-5	5	60	4	3	58	4	4
9	C ₉ H ₁₉	H	H	20	SO ₃ Na	>100	3-4	4	-	-	-	73	4	4
10	C ₈ H ₁₇	H	H	25	SO ₃ Na	>100	4	3	>100	4	3	78	4	3
11	C ₉ H ₁₉	H	SO ₃ Na	10	SO ₃ Na	>100	5	5	>100	4	3-4	85	5	5
12	C ₉ H ₁₉	H	SO ₃ Na	20	SO ₃ Na	>100	5	5	>100	4	3	75	4-5	4-5

TP. = Trübungspunkt

1 = schlecht, 2 = gering, 3 = mäßig, 4 = gut, 5 = sehr gut

Vergleichsbeispiel 13

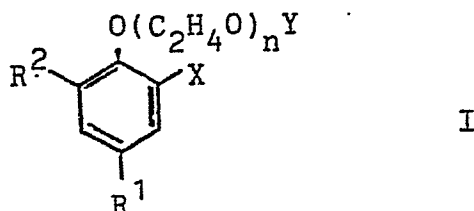
In einem Bad der Zusammensetzung 3 wurde als Tensid ein alkyliertes Diphenylether-disulfonat (handelsübliches Produkt) eingesetzt. Der
05 Trübungspunkt des Bades bei 5 g/l und 10 g/l Tensid lag über 100°C.

Ein Testblech wurde 10 Min. in der Hullzelle mit 1 A bei Raumtemperatur (ca. 23°C) darin gefahren.

10 Neben geringem Glanz (Note 2) und Schleier wurde eine sehr schlechte Duktilität (Note 1) der Abscheidungen beobachtet. Im niedrigen Stromdichtebereich konnten keine deckenden Überzüge erzielt werden.

Patentansprüche

1. Wäßriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, das Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Tensid der Formel I



in der R^1 einen C_4 - bis C_{20} -Alkylrest, R^2 den Rest R^1 oder Wasserstoff, X und Y einen Rest der Formel $-\text{SO}_3\text{H}$, wobei das Wasserstoffatom durch ein Alkali-, Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zink ersetzt sein kann und einer der Reste X und Y Wasserstoff sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 50 bedeuten.

2. Bad gemäß Anspruch 1, enthaltend ein Tensid der Formel I, in der R^2 für Wasserstoff steht.

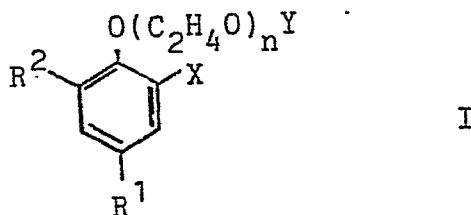
3. Bad gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend ein Tensid der Formel I, in der X und Y den Rest $-\text{SO}_3\text{H}$, wobei das Wasserstoffatom durch ein Alkali-, Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zink ersetzt sein kann, bedeuten.

4. Bad nach Anspruch 1 bis 3, enthaltend als Glanzbildner eine Verbindung der Formel II



in der R^3 einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest und R^4 C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten, und/oder o-Chlorbenzaldehyd.

5. Verwendung einer Verbindung der Formel I



05

in der R^1 einen C_4 - bis C_{20} -Alkylrest, R^2 den Rest R^1 oder Wasserstoff, X und Y einen Rest der Formel $-SO_3H$, wobei das Wasserstoffatom durch ein Alkali-, Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zink ersetzt sein kann und einer der Reste X und Y Wasserstoff sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 50 bedeuten, als Tensid in wäßrigen, sauren galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern.

D

10

