

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 244 685
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87105754.3

(51) Int. Cl.4: C25D 3/22

(22) Anmeldetag: 18.04.87

(30) Priorität: 24.04.86 DE 3613874

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.87 Patentblatt 87/46

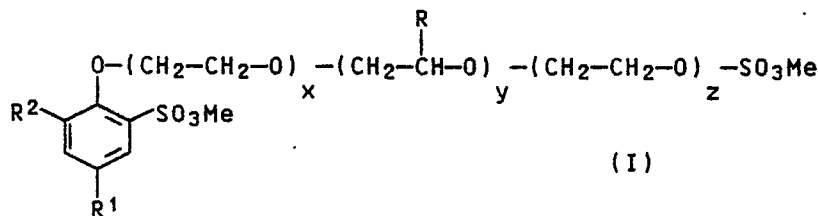
(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

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

(72) Erfinder: **Greif, Norbert, Dr.**
Im Woogtal 3
D-6719 Bobenheim(DE)
Erfinder: **Tschang, Chung-Ji, Dr.**
Hinterbergstrasse 31
D-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: **Glaser, Klaus**
Neuweg 14
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Winkler, Ekhard, Dr.**
Pfalzring 74
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Vamvakaris, Christos, Dr.**
Riedweg 6
D-6701 Kallstadt(DE)

(54) Wässriges saures galvanisches Bad.

(57) Wässriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, wobei das Bad als wesentliche Hilfsmittel Leitsalze, Glanzbildner und als Tenside Verbindungen der Formel



enthält, in der

R = CH₃-, CH₂-CH₂-

x, z = 0 bis 49,

y = 1 bis 25,

x + y + z = 3 bis 50

R¹ = C₄-bis C₂₀-Alkyl,R² = H, C₄-bis C₂₀-Alkyl und

EP 0 244 685 A1

Me = H, Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall-oder Zinkatoms bedeuten.

Wäßriges saures galvanisches Bad

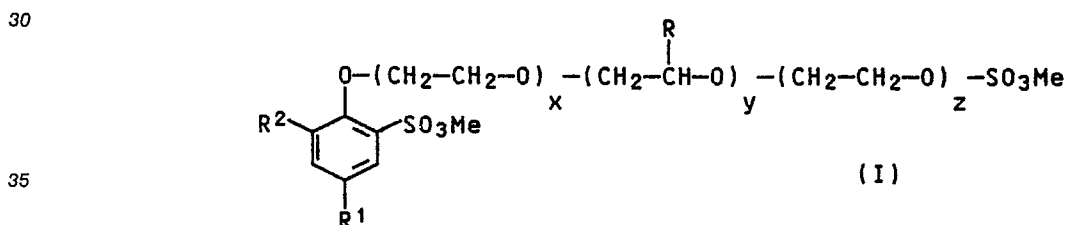
Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink auf metallische Substrate aus wäßriger saurer Lösung benötigt man verschiedene Hilfsmittel, weil andernfalls die aus saurer Lösung entstehenden Zinküberzüge meistens matt und häufig auch unregelmäßig anfallen. Eine Gruppe solcher Hilfsmittel sind beispielsweise Leitsalze, die zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Bäder eingesetzt werden sowie sogenannte Glanzbildner, die den Zinküberzügen auf den Metallen einen erhöhten Glanz verleihen. Die Glanzbildner erlauben es auch, bei geringen Stromdichten zu arbeiten. Die Glanzbildner, die den verschiedensten chemischen Stoffklassen zugeordnet werden können, sind häufig in Wasser und vor allem in Salzlösungen schwer oder überhaupt nicht löslich, so daß man eine weitere Gruppe von Hilfsmitteln, nämlich Tenside, benötigt, um die Glanzbildner im galvanischen Bad in eine feine Verteilung zu bringen. Die Tenside wirken als Emulgatoren für die Glanzbildner und ergeben klare, durchsichtige Mikroemulsionen, aus denen eine gleichmäßige Abscheidung des Zinks auf den Substraten ermöglicht wird.

Als Tenside in galvanischen Zinkbädern sind bisher eine Reihe von nichtionischen Tensiden eingesetzt worden, vgl. GB-PS 1 149 106. Aus der US-PS 3 787 296 ist außerdem bekannt, sulfatierte Alkylphenolalkoxylate als Tenside in galvanischen Zinkbädern zu verwenden. Glanz und Duktilität der abgeschiedenen Zinkschichten sind bei Einsatz dieser Verbindungen nicht immer optimal.

Aus der EP-A-115 020 ist die Verwendung von sulfatierten Alkylphenolethoxylaten, deren Phenolkern noch eine Sulfonsäuregruppe trägt, als Tensid in wäßrigen sauren galvanischen Zinkbädern bekannt. Diese Tenside vermögen die in Wasser schwer löslichen übrigen Hilfsmittel, wie Glanzbildner, gut zu solubilisieren und ergeben hochglänzende, gleichmäßige und duktile Überzüge. Diese Tenside sind jedoch in Ammoniumsalz-freien Bädern, die unter anderem aus Gründen der Umweltverträglichkeit angestrebt werden, nicht optimal wirksam.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Tenside für wäßrige saure galvanische Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Zink zur Verfügung zu stellen, insbesondere Ammoniumsalz-freie Zinkbäder, aus denen gegenüber den bekannten sauren Zinkbädern Zinküberzüge mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere Glanz und Duktilität, auf Metallen abgeschieden werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein wäßriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, wobei das Bad als wesentliche Hilfsmittel Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält, wenn das Bad Tenside einer Verbindung der Formel



enthält, in der
 $\text{R} = \text{CH}_3-, \text{CH}_3-\text{CH}_2-$
 $x, z = 0 \text{ bis } 49,$
 $y = 1 \text{ bis } 25,$
 $x + y + z = 3 \text{ bis } 50,$

$\text{R}^1 = \text{C}_4\text{-bis C}_{20}\text{-Alkyl},$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_4\text{-bis C}_{20}\text{-Alkyl und}$

$\text{Me} = \text{H}, \text{Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall-oder Zinkatoms}$ bedeuten. Vorzugsweise steht der Substituent R^2 in Formel I für Wasserstoff.

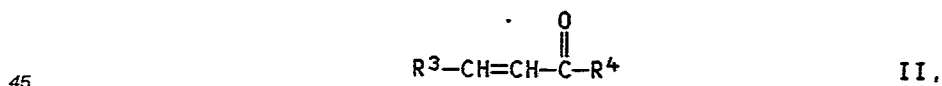
Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise als Tensid in wäßrigen, sauren, Ammoniumsalz-freien galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern verwendet. Die Verbindungen der Formel I sind bekannt und unterscheiden sich von den Tensiden, die gemäß der EP-A-115 020 in wäßrigen sauren galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern eingesetzt werden, durch den partiellen oder vollständigen Ersatz von Ethylenoxid-Einheiten durch Propylenoxid-und/oder Butylenoxid-Einheiten. Mindestens eine Ethylenoxid-Einheit der Tenside gemäß der genannten EP-Anmeldung ist durch eine Propylenoxid-oder Butylenoxid-

Einheit ersetzt. In den Verbindungen der oben angegebenen Formel I bedeutet der Substituent R² vorzugsweise Wasserstoff, die Zahl der gesamten Alkylenoxid-Einheiten, d.h. die Summe aus x + y + z = 3 bis 50, vorzugsweise 6 bis 25, y steht für Zahlen von 1 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15, x und z können Werte von 0 bis 49 annehmen. Der Substituent R¹ ist eine C₁-bis C₂₀-Alkylgruppe. Als Me kommen
 5 Wasserstoff, Alkalimetall oder Äquivalente eines Erdalkalimetalls oder Zinkatoms in Betracht, vorzugsweise Natrium und Kalium. Der Substituent R in Formel I hat vorzugsweise die Bedeutung CH₃.

Verbindungen der Formel I werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man das zugrundeliegende Phenol mit Ethylenoxid zur Reaktion bringt, wobei an 1 Mol Phenol x Mol Ethylenoxid angelagert werden. Dieses Reaktionsprodukt wird danach mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid umgesetzt. Pro Mol Phenol
 10 lagert man y Mol Propylenoxid oder Butylenoxid oder eine Mischung aus Propylenoxid und Butylenoxid an das Additionsprodukt an. An dieses Additionsprodukt kann noch weiteres Ethylenoxid angelagert werden. Bezogen auf 1 Mol des eingesetzten Phenols kommen in diesem Fall z Mol Ethylenoxid. Die Bedeutung von x, y und z ist oben angegeben. Für den Fall, daß z gleich 0 bedeutet, liegen alkoxylierte Phenolderivate vor, bei denen die Alkoxylierung zunächst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid vorgenom-
 15 men wurde. Für den Fall, daß x gleich 0 bedeutet, wurde die Alkoxylierung der den Verbindungen der Formel I zugrundeliegenden Phenole zunächst mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid vorgenommen, wobei in diesem Fall z mindestens 1 ist. Besonders wirksame Tenside für den Einsatz in wäßrigen sauren galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink erhält man, wenn man die den Verbindungen der Formel I zugrundeliegenden Phenolderivate 3 bis 15 Mol Propyleno-
 20 xid und 3 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Phenol umsetzt. Das Phenolderivat kann dabei entweder zuerst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid zur Reaktion gebracht werden. In diesem Fall ist in Formel I x = 3 bis 15 und y = 3 bis 15. Das Phenolderivat kann aber auch zunächst mit Propylenoxid und danach mit Ethylenoxid in den vorstehend angegebenen bevorzugten Molverhältnissen umgesetzt werden. Dann bedeuten in Formel I y und z = 3 bis 15 und x = 0. Die Alkoxylierung der Phenolderivate kann auch
 25 mit einem Mischgas aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie gegebenenfalls Butylenoxid vorgenommen werden. Die Verbindungen der Formel I werden aus den alkoxylierten Phenolderivaten erhalten, indem man die alkoxylierten Produkte mit Schwefelsäure verestert und gegebenenfalls neutralisiert. Die Verbindungen der Formel I müssen wasserlöslich sein. Sie können allein oder in Mischung verwendet werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside der Formel I sind in den Bädern in einer Menge von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 g/l enthalten. Die Verbindungen der Formel I können gegebenenfalls in Mischung mit
 30 bekannten, üblicherweise in galvanischen Bädern verwendeten Tensiden eingesetzt werden, z.B. Verbindungen wie p-C₄H₉-bis C₁₂H₂₅-Alkylphenoethoxylaten mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten oder β-Naphthoethoxylaten mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten. Die zusätzlich in Betracht kommenden Tenside werden, sofern sie mitverwendet werden, in einer Menge von 1 bis 15 g/l des Bades eingesetzt.

Die Zinkbäder enthalten üblicherweise Glanzbildner. Die verwendeten Glanzbildner können eingeteilt werden in sog. Grundglanzbildner und Spitzenglanzbildner. Als Grundglanzbildner sind zweckmäßig bei-
 35 spielsweise 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 bestimmte aromatische oder heteroaromatische Ketone, wie sie beispielsweise in der GB-PS
 40 1 149 106 oder der JP-OS 74 89 637 beschrieben sind.

Es sind dies zum Beispiel die Verbindungen der Formel II



in der R³ einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls alkyl-, halogen- oder nitrosubstituierten Phenyl- oder Thienylrest bedeutet und R⁴ für C₁-bis C₆-Alkyl stehen, oder diese Verbindungen enthaltende Rohprodukte.
 50

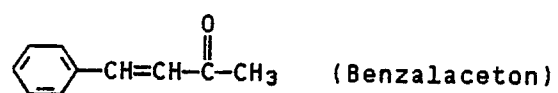
Diese Verbindungsklasse umfaßt Vertreter wie:

5

10

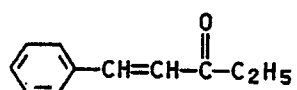
15

20



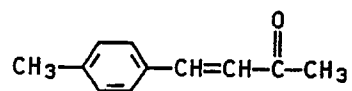
Schmelzbereich: 39 - 41°C

25



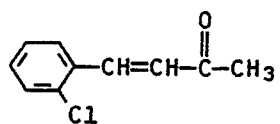
Schmelzbereich: 39 - 42°C

30



Schmelzbereich: 34 - 37°C

35



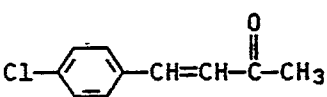
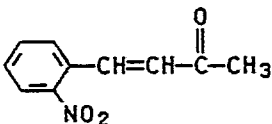
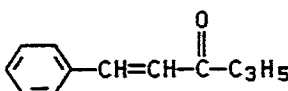
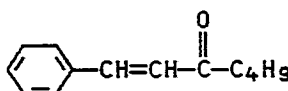
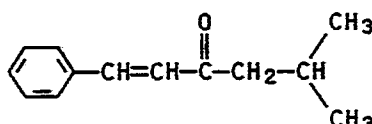
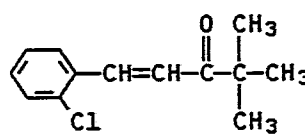
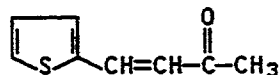
Schmelzbereich: 24°C

40

45

50

55

5		Schmelzbereich: 51°C
10		58 - 59°C
15		Öl
20		41°C
25		Öl
30		53 - 55°C
35		30 - 35°C

40 Davon ist das Benzalacetone 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 und die Spitzenglanzbildner in einer Menge von 0,1 bis 2,0 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 1 g/l.

Im übrigen weisen die Bäder die üblichen Zusammensetzungen auf. Sie enthalten beispielsweise 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 gegebenenfalls 1 bis 4 g/l eines Agens zur Erhöhung der Streuung, z.B. Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Als Leitsalze können auch 10 bis 150 g/l Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid verwendet werden. Der pH-Wert der Bäder liegt in der Regel bei 3 bis 6. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe von Säuren zum Bad, z.B. Schwefelsäure oder Salzsäure.

In den beschriebenen Bädern werden Metalle, hauptsächlich Eisen und Stahl galvanisiert, um sie gegen Korrosion zu schützen und ihnen gleichzeitig einen hohen Glanz zu verleihen.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I als Tensid in wäßrigen, sauren, Ammoniumsalz-freien galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink verwendet. Die erfindungsgemäßen Bäder liefern über den gesamten technisch in Betracht kommenden Stromdichtenbereich hochglänzende und duktile Zinküberzüge mit einer gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Qualität.

Beispiele

Die Wirksamkeit von Tensiden der Formel I in galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern wird anhand von zwei verschiedenen Bädern demonstriert. Bad 1 ist ein Ammoniumsalz-freies Bad gemäß der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung während das Bad 2 ein Ammoniumsalz-haltiges Bad ist.

Das Bad 1 hat folgende Zusammensetzung:

10	Zinkchlorid	100 g/l
	Kaliumchlorid	200 g/l
	Borsäure	20 g/l
	Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukt (handelsübliches Produkt)	2 g/l
15	Natriumbenzoat	2 g/l
	Nonylphenolpolyethylenglykolether (20 Ether-Einheiten; handelsübliches Produkt)	5 g/l
20	Benzalaceton	0,4 g/l
	Tensid gemäß Tabelle	10 g/l

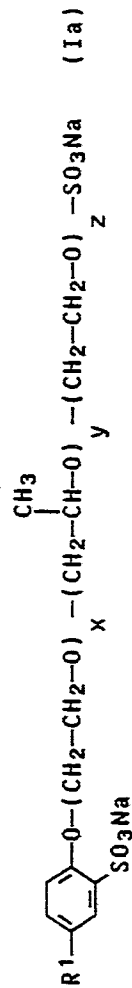
Das Bad 2 enthält folgende Bestandteile:

25	Zinkchlorid	100 g/l
	Ammoniumchlorid	140 g/l
	Natriumbenzoat	6 g/l
	Nonylphenolpolyethylenglykolether (20 Ether-Einheiten; handelsübliches Produkt)	5 g/l
30	Benzalaceton	0,4 g/l
	Tensid gemäß Tabelle	10 g/l

Der pH-Wert des Bads 1 beträgt 4,8, das Bad 2 hat einen pH-Wert von 4,5. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt jeweils mit verdünnter Salzsäure. Die Verzinkung von Stahlblechen zu Prüfzwecken erfolgt während 10 Minuten, indem man in einer Hull-Zelle mit 1 Ampere bei ca. 23°C galvanisiert. Die Qualität der dabei erhaltenen Zinküberzüge sowie die Zusammensetzung der jeweils in den Bädern enthaltenen Tenside ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

eingesetztes Tensid der Formel



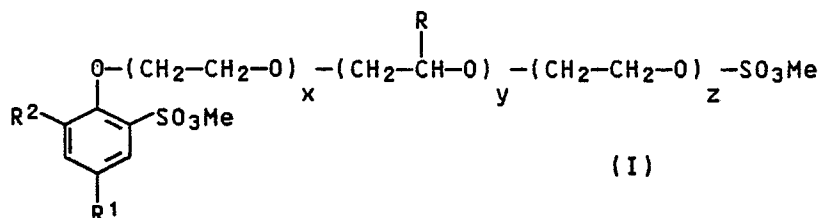
Beispiel Nr.	R ¹	x	y	z	Trübungspunkt der Verbindung Ia in dem betreffenden Bad [°C]	Bad Nr.	Glanz des Zinküberzugs	Duktilität 1)
1	C ₄ H ₉	6	3	0	58	1	4-5	5
2	C ₄ H ₉	6	3	0	59	2	3-4	3
3	C ₉ H ₁₉	0	10	10	62	1	5	4
4	C ₉ H ₁₉	6	3	0	63	1	4-5	5
5	C ₉ H ₁₉	6	3	0	59	2	3	3
Vergleichs- beispiel 2)								
1	C ₉ H ₁₉	10	0	0	> 100	2	4	3-4
2	C ₄ H ₉	6	0	0	> 100	1	3	4

1) Glanz und Duktilität wurden visuell beurteilt, dabei bedeutet
 1 = schlecht 2 = gering 3 = mäßig 4 = gut 5 = sehr gut

2) gemäß EP-A-115 020

Ansprüche

1. Wäßriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, wobei das Bad als wesentliche Hilfsmittel Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad Tenside einer Verbindung der Formel



enthält, in der

R = CH₃-, CH₃-CH₂-

x, z = 0 bis 49,

y = 1 bis 25,

x+y+z = 3 bis 50

R¹ = C₄-bis C₂₀-Alkyl,

R² = H, C₄-bis C₂₀-Alkyl und

Me = H, Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkali metall-oder Zinkatoms bedeuten.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside der Formel I einsetzt, in der R² = H bedeutet.

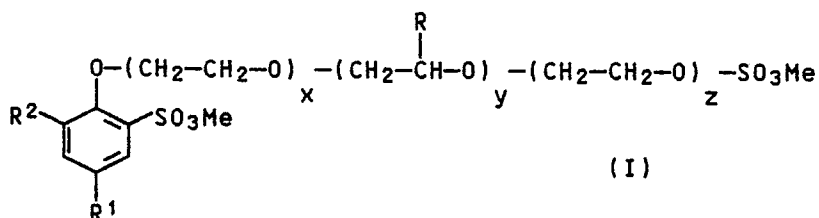
3. Bad nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside der Formel I einsetzt, in der R = CH₃, x, y, und z = 3 bis 15 bedeuten, wobei entweder x oder z = ist.

4. Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzbildner eine Verbindung der Formel



einsetzt, in der R³ einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest und R⁴ eine C₁-bis C₆-Alkylgruppe bedeuten, und/oder o-Chlorbenzaldehyd.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel



in der

R = CH₃-, CH₃-CH₂-

x, z = 0 bis 49,

y = 1 bis 25,

x+y+z = 3 bis 50,

R¹ = C₄-bis C₂₀-Alkyl,

$R^2 = H, C_4\text{-bis } C_{20}\text{-Alkyl und}$

$Me = H, \text{ Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall-oder Zinkatoms}$

bedeuten, als Tensid in wäßrigen, sauren, ammoniumsalzfreien galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 5754

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A, D	EP-A-0 115 020 (BASE)		C 25 D 3/22
A	US-A-4 270 990 (FONG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 D 3/22 C 07 C 143/46
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-09-1987	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			