

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 311 971
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88116840.5

(51) Int. Cl. 4: **C25D 3/22 , C25D 3/56**

(22) Anmeldetag: 11.10.88

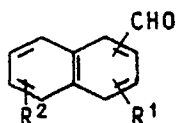
(30) Priorität: 16.10.87 DE 3735055

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.89 Patentblatt 89/16(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Braun, Gerold, Dr.**
Limesstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Tschang, Chung-Ji, Dr.**
Hinterbergstrasse 31
D-6702 Bad Dürkheim(DE)
Erfinder: **Glaser, Klaus**
Neuweg 14
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Gotsmann, Günther, Dr.**
Max-Beckmann-Strasse 15
D-6710 Frankenthal(DE)

(54) **Wässriges, saures, galvanisches Bad.**

(57) Wässriges, saures, galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Legierungen des Zinks mit Kobalt und/oder Nickel, wobei das Bad als wesentliche Hilfsmittel Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält und einen wirksamen Gehalt an einer Verbindung der Formel



(I),

in der R¹, R² = -H, -OH, CH₃-O-, C₂H₅-O-, CH₃-, C₂H₅-, C₃H₇-, Cl- oder Br-bedeuten, als Spitzenglanzbildner aufweist.

EP 0 311 971 A1

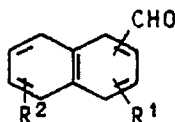
Wäßriges, saures, galvanisches Bad

Bei der galvanischen Abscheidung von Zink bzw. Zinklegierungen auf metallischen Substraten aus wäßriger saurer Lösung wird in den meisten Fällen ein glänzender Überzug angestrebt, um dem verzinkten Gegenstand ein vorteilhaftes dekoratives Aussehen zu verleihen. Es ist hier also oft neben dem korrosionsverhindernden auch ein dekorativer Effekt erwünscht. Um die gewünschten Effekte zu erzielen, ist es unerläßlich, daß die galvanischen Bäder bestimmte Hilfsmittel enthalten, weil andernfalls die aus saurer Lösung entstehenden Zinküberzüge meistens matt und häufig auch noch unregelmäßig anfallen. Eine Gruppe solcher Hilfsmittel für saure galvanische Bäder sind beispielsweise Leitsalze, die zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Bäder eingesetzt werden, z.B. Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Natriumchlorid. Eine andere Gruppe von Hilfsmitteln sind die sogenannten Glanzbildner, die in Grundglanzbildner und Spitzenglanzbildner eingeteilt werden. Zu dem Grundglanzbildnern gehören beispielsweise Polyethylenimin und Derivate davon, sowie nichtionische und anionische Tenside. Um jedoch einen optimalen Glanz zu erzielen, müssen zusätzlich Spitzenglanzbildner in sauren galvanischen Bädern eingesetzt werden. Da diese Produkte oft im Bad nicht ausreichend löslich sind, müssen sie mit Hilfe der Tensiden solubilisiert werden. Für die elektrolytische Abscheidung von Zink auf Metallen sind wäßrige, saure, galvanische Bäder bekannt, die Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthalten, vgl. GB-PS 1 149 106, US-PS 3 787 296 und EP-PS 0 115 020. Spitzenglanzbildner sind beispielsweise Benzaldehydderivate, wie 2-Chlorbenzaldehyd oder 4-Methoxybenzaldehyd, oder aromatische bzw. heteroaromatische Ketone. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe von Hilfsmitteln ist Benzylidenacetone (Benzalacetone). Ein schwerwiegender Nachteil des Benzylidenacetons und seiner Homologen ist jedoch die Tatsache, daß diese Verbindungen bei vielen Personen, die damit umgehen, allergische Reaktionen, wie Hautrötungen und Juckreiz, hervorrufen.

Aus der US-PS 4 582 576 ist u. a. bekannt, 1-Naphthaldehyd und Derivate davon als Spitzenglanzbildner bei der galvanischen Abscheidung von Zinn, Blei und Zinn-Blei-Legierungen aus wäßrigen, galvanischen Bädern zu verwenden, die mindestens eine Alkansulfonsäure oder Alkanolsulfonsäure neben einem Grundglanzbildner auf Basis aliphatischer Aldehyde oder substituierter Olefine enthalten. Dieser Veröffentlichung können keine Hinweise darauf entnommen werden, daß die darin genannten Spitzenglanzbildner für die Abscheidung von Zinn oder Blei auf Metallen auch für die elektrolytische Abscheidung anderer Metalle geeignet sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Spitzenglanzbildner auf Basis von Benzylidenacetone oder dessen Derivaten in wäßrigen, sauren, galvanischen Bädern zur Abscheidung von Zink oder Zink-Legierungen durch andere Substanzen zu ersetzen, die zwar die Wirksamkeit der bekannten Spitzenglanzbildner erreichen, jedoch nicht zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen von Personen führen, die diese Substanzen handhaben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem wäßrigen, sauren, galvanischen Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Legierungen des Zinks mit Kobalt und/oder Nickel, wobei das Bad als wesentliche Hilfsmittel Leitsalze, Spitzenglanzbildner und Tenside enthält, und einen wirksamen Gehalt an einer Verbindung der Formel



(I),

in der R^1 , R^2 = -H, -OH, $\text{CH}_3\text{-O-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$, $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$, Cl- oder Br-bedeuten, als Spitzenglanzbildner aufweist.

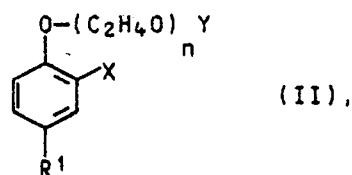
Bevorzugt ist der Einsatz von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in einer Menge von 0,05 bis 3 g/l als Spitzenglanzbildner. Besonders bevorzugt ist der Einsatz in einer Menge von 0,2 bis 0,7 g/l.

Die wäßrigen, sauren, galvanischen Bäder weisen die üblichen Zusammensetzungen auf. Sie enthalten beispielsweise 50 bis 150 g/l Zinkchlorid oder die äquivalente Menge Zinksulfat. Sofern Legierungen des Zinks mit Kobalt und/oder Nickel auf metallischen Substraten abgeschieden werden sollen, enthalten die Bäder zusätzlich 1 bis 30 g/l Kobalt-und/oder Nickelsulfat oder ein anderes wasserlösliches Kobalt-oder Nickelsalz. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Bäder sind Leitsalze. Ein geeignetes Leitsalz ist Kaliumchlorid, das in Mengen von 100 bis 250 g/l in dem wäßrigen, sauren, galvanischen Bad enthalten ist. Andere Leitsalze sind beispielsweise Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid, die üblicherweise in Mengen

von 10 bis 150 g/l eingesetzt werden.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der wäßrigen, sauren, galvanischen Bäder sind nichtionische und anionische Tenside, Polyethylenimin und Derivate des Polyethylenimins sowie Natriumbenzoat. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise aus der GB-PS 1 149 106 bekannt. Hierbei handelt es sich um
 5 Additionsprodukte von Ethylenoxyd an Fettalkohole, z.B. C₈-C₁₈-Alkohole oder um Additionsprodukte von Ethylenoxyd an Phenol bzw. Alkylphenole, insbesondere Nonylphenyl. Pro Mol Alkohol bzw. Phenol werden dabei 5 bis 100 Mol Ethylenoxyd addiert.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise aus der oben erwähnten US-PS 3 787 296 bekannt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um sulfatierte Polyether, die beispielsweise durch Addition von
 10 Ethylenoxyd an Fettalkohole, Fettamine, Amide von C₆-C₁₀-Carbonsäuren und längerkettige Fettsäuren sowie jeweils nachfolgende Sulfonierung erhältlich sind. Auch Sulfonate von Polyalkylenoxyden oder Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd werden als anionische Tenside verwendet. Eine andere Gruppe von anionischen Tensiden ist aus der EP-PS 0 115 020 bekannt. Hierin werden sulfonierte und sulfatierte Alkylphenolethoxylate beschrieben, die beispielsweise folgende Formel haben



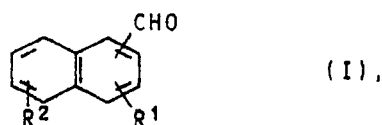
in der R¹ = C₄- bis C₂₀-Alkyl,

X und Y = -SO₃H, -SO₃Me

25 Me = Ammonium, Alkali, ein Äquivalent Erdalkali- oder Zinkatom und n = 5 bis 50 bedeuten.

Außer den Verbindungen der Formel II kommen als anionische Tenside auch solche sulfonierten und sulfatierten Produkte in Betracht, deren Polyetherkette 1 bis 25 Propylenoxyd- bzw. Butylenoxydeinheiten enthält. Der Vorteil der sulfonierten und sulfatierten Alkylphenolalkoxylate liegt darin, daß sie einen außerordentlich hohen Trübungspunkt aufweisen, so daß die elektrolytische Abscheidung des Zinks nicht
 30 nur in dem sonst üblichen Temperaturbereich von 20 bis 30 °C sondern auch noch bei Temperaturen von oberhalb 50 °C, z.B. bei 70 °C vorgenommen werden kann. Die nichtionischen und anionischen Tenside wirken als Grundglanzbildner und sind gleichzeitig ein Solubilisierungsmittel für Verbindungen, die schwer in Wasser löslich sind. Die in Betracht kommenden Tenside sowie Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukte werden in Mengen von 5 bis
 35 20, vorzugsweise 8 bis 15 g/l in dem wäßrigen, galvanischen Bad angewendet. Als Hilfsglanzbildner kann außerdem Natriumbenzoat in Mengen von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5 g/l eingesetzt werden. Der pH-Wert der wäßrigen, sauren, galvanischen Bäder liegt in der Regel zwischen 4 und 5. Er wird durch Zugabe von Säuren zum Bad, z.B. Schwefelsäure oder Salzsäure, eingestellt.

Die wäßrigen, sauren, galvanischen Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Legierungen des Zinks mit Kobalt und/oder Nickel enthalten erfindungsgemäß eine Verbindung der Formel
 40



in der R¹, R² = -H, -OH, CH₃-O-, C₂H₅-O-, CH₃-, C₂H₅-, C₃H₇-, Cl- oder Br-bedeuten, als Spitzenglanzbildner.

Die Substituenten R¹ und R² in Formel I können entweder gleiche oder verschiedene Bedeutung haben. Verbindungen der Formel I sind beispielsweise 1-Naphthaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 2-Naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd und 4-Methoxy-1-naphthaldehyd. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in Mengen von 0,2 bis 0,7 g/l.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse bei der Verzinkung werden dann erhalten, wenn man in den galvanischen Bädern Natriumbenzoat in einer Menge von 1 bis 8 g/l als Hilfsglanzbildner und 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in einer Menge von 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,2 bis 0,7 g/l als Spitzenglanzbildner einsetzt. Diese Kombinationen haben sich besonders in ammoniumsalzfreien, sauren, galvanischen, Zinkbädern bewährt.

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. Die erfindungsgemäßen Bäder liefern über den gesamten technisch in Betracht kommenden Stromdichtenbereich hochglänzende und duktile Zinküberzüge, die in der Qualität den Überzügen entsprechen, die unter Verwendung von Benzylidenaceton nach dem Stand der Technik erhältlich sind. Es ist selbstverständlich möglich, Mischungen von Verbindungen der Formel I als Spitzenglanzbildner einzusetzen sowie die Spitzenglanzbildner gemäß Formel I zusammen mit anderen bekannten Grund- und Spitzenglanzbildnern zu verwenden, die bei den Personen, die diese Substanzen handhaben, keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen verursachen.

Die Wirksamkeit von Verbindungen der Formel I in wäßrigen, galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink wird anhand von zwei verschiedenen Bädern demonstriert.

Zusammensetzung von Bad 1:	
Zinkchlorid	100 g/l
Kaliumchlorid	200 g/l
Borsäure	20 g/l
handelsübliches	2 g/l
Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukt	
Natriumbenzoat	2 g/l
handelsüblicher Nonylphenolpolyethylenglykoether mit 20 Ethylenglykol-Einheiten	5 g/l
Nonylphenolpolyethylenglykoether, sulfoniert und sulfatiert (10 Ethylenglykol-Einheiten; vgl. EP-A-115 020)	10 g/l
Spitzenglanzbildner gemäß Tabelle	
Zusammensetzung von Bad 2:	
Zinkchlorid	100 g/l
Ammoniumchlorid	140 g/l
Natriumbenzoat	6 g/l
handelsüblicher Nonylphenolpolyethylenglykoether (20 Ethylenglykol-Einheiten)	5 g/l
Nonylphenolpolyethylenglykoether, sulfoniert und sulfatiert (10 Ethylenglykol-Einheiten; vgl. EP-A-115 020)	10 g/l
Spitzenglanzbildner gemäß Tabelle	

Der pH-Wert des Bades 1 beträgt 4,8, der des Bades 2 4,5. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt jeweils mit verdünnter Salzsäure. Die Verzinkung von Stahlblechen dauert jeweils 10 Minuten. Sie wird in einer 250 ml-Hull-Zelle mit 1 Ampere bei ca. 23 °C durchgeführt. Im Anschluß an die Verzinkung wird eine Blauchromatierung vorgenommen. Die Qualität der erhaltenen Zinküberzüge ist der folgenden Tabelle zu entnehmen. Glanz und Duktilität der galvanischen Überzüge wurden visuell beurteilt, dabei bedeutet 1 = schlecht, 2 = gering, 3 = mäßig, 4 = gut und 5 = sehr gut.

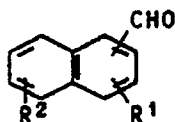
Man erkennt, daß die Wirkung von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd der sehr guten Wirkung von Benzylidenaceton gleichkommt.

Tabelle

Beispiel-Nr.	Spitzenglanzbildner		Bad-Nr.	Ergebnis	
	Substanz	Konz. [g/l]		Glanz	Duktilität
1	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	0,4	1	4	5
2	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	0,6	1	4	5
3	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	0,4	2	3-4	3-4
4	2-Methoxy-1-naphthaldehyd	0,4	1	3	4
5	1-Naphthaldehyd	0,4	1	3	4
6	2-Naphthaldehyd	0,4	1	3	4
Vergleichsbeispiel 1	Benzylidenaceton	0,4	1	4	5

Ansprüche

1. Wäßriges, saures, galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Legierungen des Zinks mit Kobalt und/oder Nickel, wobei das Bad als wesentliche Hilfsmittel Leitsalze, Spitzenglanzbildner und Tenside enthält, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Verbindung der Formel



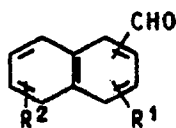
(I).

in der R^1 , R^2 = -H, -OH, $\text{CH}_3\text{-O-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$, $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$, Cl- oder Br- bedeuten, als Spitzenglanzbildner.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Spitzenglanzbildner 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd enthält.

3. Bad nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es den Spitzenglanzbildner in einer Menge von 0,05 bis 3 g/l enthält.

4. Verwendung von Verbindungen der Formel



(II).

in der R^1 , R^2 = -H, -OH, $\text{CH}_3\text{-O-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$, $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$, Cl- oder Br- bedeuten, als Spitzenglanzbildner in einer Menge von 0,05 bis 3 g/l in wäßrigen, Leitsalze, Grundglanzbildner und Tenside enthaltenden, sauren, galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Legierungen des Zinks mit Kobalt und/oder Nickel.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bäder Natriumbenzoat in einer Menge von 1 bis 8 g/l als Hilfsglanzbildner und 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in einer Menge von 0,1 bis 1 g/l als Spitzenglanzbildner enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 6840

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 417 556 (POPESCU) * Seite 6, Zeilen 1-26; Ansprüche 1-8 * ---	1,3-5	C 25 D 3/22 C 25 D 3/56
X	US-A-4 137 133 (ARCILESI) * Spalte 7, Zeilen 5-15; Ansprüche 1-8 * ---	1-4	
X	US-A-4 251 331 (ROSENBERG) * Ansprüche 1-25 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 3/22 C 25 D 3/56
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-01-1989	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 Patentdokument, 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			