

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89109164.7

51 Int. Cl. 4: **C25D 3/02** , **C25D 3/38** ,
C25D 3/12

22 Anmeldetag: 22.05.89

30 Priorität: 25.05.88 DE 3817722

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.11.89 Patentblatt 89/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Raschig AG**
Mundenheimer Strasse 100
D-6700 Ludwigshafen/Rhein(DE)

72 Erfinder: **Clauss, Wolfgang**
Ginsterweg 3
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Kurze, Werner**

Wiesenstrasse 17
D-6708 Neuhofen(DE)
Erfinder: **Leifeld, Ferdinand**
Eduard Jost Strasse 21
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Wasserberg, Willy**
Speyerer Wingert 47
D-6708 Neuhofen(DE)

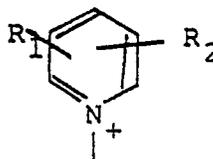
74 Vertreter: **Berendt, Thomas, Dr.rer.nat.**
Dipl.-Chem.
Patentanwälte Dr.rer.nat. Dipl.-Chem. Th.
Berendt Dr.Ing. Hans Leyh Dipl.-Ing. Hartmut
Hering Innere Wiener Strasse 20
D-8000 München 80(DE)

54 Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen als galvanotechnische Hilfsstoffe.

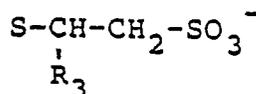
57 Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen der allgemeinen Formel I

$$\text{R}_3 - \overset{\text{A}}{\underset{|}{\text{C}}} \text{H} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \quad (\text{I})$$

und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, wobei A
1.) ein Pyridinium-Rest



ist, dessen Substituenten R₁ und R₂ Wasserstoff oder einen C₁-C₃-Niederalkylrest bedeuten, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Pyridiniumrest einen kondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring bilden, oder
2.) A ein Mercaptoest -S-R₄ ist, in dem R₄ Wasserstoff oder die Gruppe

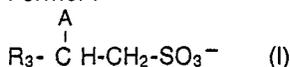


ist, R₃ einen C₁-C₄-Niederalkylrest darstellt,
als galvanotechnische Hilfsstoffe, insbesondere Glanzbildner und Einebner.

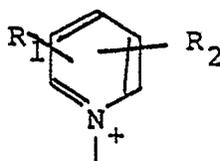
EP 0 343 559 A1

Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen als galvanotechnische Hilfsstoffe

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen der allgemeinen Formel I

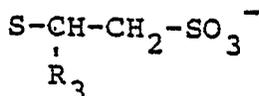


5 und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, wobei A
1.) ein Pyridinium-Rest



10

15 ist, dessen Substituenten R_1 und R_2 Wasserstoff oder einen C_1 - C_3 -Niederalkylrest bedeuten, oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Pyridiniumrest einen kondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring bilden oder
2.) A ein Mercaptoest $-\text{S}-\text{R}_4$ ist, in dem R_4 Wasserstoff oder die Gruppe



20

ist, R_3 einen C_1 - C_4 -Niederalkylrest darstellt,
als galvanotechnische Hilfsstoffe.

25 Einige dieser Verbindungen, nämlich solche der Formel I mit A-Pyridinium und $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ (Can. J. Chem. 1984, 62 (19), Seiten 1977-95) und $\text{R}_3 = n-\text{C}_4\text{H}_9$ (J. Am. Chem. Soc. 76, (1954) Seite 3945) sind zwar bekannt, aber nicht für galvanotechnische Zwecke.

Andererseits sind Propansulfonverbindungen mit einem Pyridiniumsubstituenten bzw. einem Chinolin-substituenten in 3-Stellung für galvanotechnische Zwecke als Glanzbildner und Einebner in sauren Nickelbädern bekannt (vgl. DE-PS 1 004 011). Überraschenderweise zeigen erfindungsgemäß verwendete 2-substituierte Ethansulfonverbindungen mit einer Alkylkettenverzweigung am C2 gute Glanzbildung und Einebnung insbesondere von Nickel- und Kupferüberzügen, obwohl die sterische Hinderung schlechte Ergebnisse erwarten läßt. Auf diese Weise ist durch zahlreiche Substanzvarianten Anpassung und Optimierung an verschiedene galvanische Forderungen möglich.

35 Die Herstellung solcher erfindungsgemäß verwendeter Verbindungen erfolgt durch gleichzeitiges Umsetzen von Verbindungen AH oder A mit einem Olefin $\text{R}_3-\text{CH} = \text{CH}_2$ mit Schwefeltrioxid in einem inerten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch oder durch Sulfonieren des Olefins im Gemisch mit Dioxan in einem Fallfilmreaktor und Umsetzen des erhaltenen 1,2-Sulfons mit der Verbindung AH oder A.

Beide Verfahrensweisen sind Gegenstand älterer nicht vorveröffentlichter Schutzrechte.

40 Wie gefunden wurde, sind insbesondere die Pyridin- und Chinolinderivate der 2-substituierten Ethansulfonbetaine besonders gute Glanzbildner und Einebner in sauren Nickelbädern, während die Mercaptoderivate als Glanzbildner in sauren Kupferbädern geeignet sind.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

45

Beispiel 1

Es wurde ein galvanisches Nickelbad wie folgt angesetzt:

50

50	g/l	Borsäure
70	g/l	Nickelchlorid .6 H ₂ O
330	g/l	Nickelsulfat .7 H ₂ O
2	g/l	Saccharin
0,2	g/l	Versuchsverbindung
0,02	g/l	Einebner (Epichlorhydrin-Propargylalkohol-Addukt)

destilliertes Wasser auf 1 Liter, pH-Wert 4,0 mit Schwefelsäure eingestellt.

Es wurde jeweils 10 min. bei 2 A/dm² und 60 ° C ein Messingblech in einer Hull-Zelle vernickelt. Das Blech war vorher in alkalischer Lösung und nach dem Waschen mit Wasser bei 2,5 A 2 min. kathodisch entfettet worden. Anschließend wurden die Bleche mit Wasser gespült und 30 sec. in einen Beizentfetter getaucht und danach mit Zellstoff abgerieben und nochmals mit Wasser gespült. Die Bewegung des Bades geschah durch Lufteinperlen.

Es wurden als Versuchsverbindungen zum Beispiel

a.) 1-(2-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain und

b.) 1-(2-Sulfopentyl)-pyridiniumbetain

eingesetzt.

Die Bleche zeigten nach der Vernickelung eine einheitliche Fläche, guten Glanz und Einebnung. Die Lagerstabilität der angesetzten Zusatzlösung bei 60 ° C war gut.

Beispiel 2

Es wurde ein Bad aus

22,5	g/l	Kupfer als Sulfat
185	g/l	Schwefelsäure und
75	mg/l	Chlorid (als Salzsäure) sowie
8	ml/l	nicht ionisches Netzmittel (Polyglykolytyp)

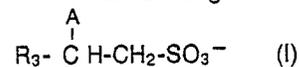
verwendet.

Hierzu wurden steigende Konzentrationen von Natrium-2-mercapto-propan-1-sulfonat eingesetzt. Es wurde eine Prüf-Zelle von 1,5 l Badinhalt verwendet. Die Versuchskupferbleche waren matt und gewinkelt. Sie wurden mit 0,8 m/min senkrecht zur Anode bewegt (3 cm Hub). Es wurde mit einer kathodischen Stromdichte von 3 A/dm² 30 min bei 25 ° C galvanisch verkupfert. Die Kathode bestand aus gewinkelttem Kupferblech.

Bei einer Konzentration von 0,2 bis 0,4 mg/l ergab die Verbindung einen sehr guten Glanz.

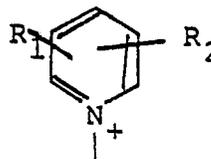
Ansprüche

1. Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen der allgemeinen Formel I



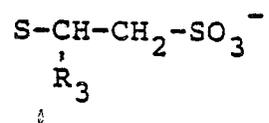
und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, wobei A

1.) ein Pyridinium-Rest



ist, dessen Substituenten R₁ und R₂ Wasserstoff oder einen C₁-C₃-Niederalkylrest bedeuten, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Pyridiniumrest einen kondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring bilden, oder

2.) A ein Mercaptoest -S-R₄ ist, in dem R₄ Wasserstoff oder die Gruppe



ist, R₃ einen C₁-C₄-Niederalkylrest darstellt,
als galvanotechnische Hilfsstoffe.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I mit A = (1) als Glanzbildner und Einebner in sauren galvanischen Nickelbädern.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I mit A = (2) als Glanzbildner in sauren galvanischen Kupferbädern.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 280 130 (GÜNDEL) * Insgesamt * ---	1,2	C 25 D 3/02 C 25 D 3/38 C 25 D 3/12
A	US-A-2 830 014 (GÜNDEL) * Insgesamt * ---	1,3	
X	GB-A-2 159 539 (OMI) * Seite 5, Zeile 10 * -----	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 3/02 C 25 D 3/12 C 25 D 3/18 C 25 D 3/38 C 25 D 3/40
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-09-1989	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)